

Charakterisierung verschleißmindernder Hartstoff-Viellagenschichten und Optimierung ihrer mechanischen Eigenschaften durch Untersuchung der Nanostruktur

vorgelegt von

SZILÁRD KOLOZSVÁRI

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Klaus Wetzig (TU Dresden)
Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Richter (TU Chemnitz)
Prof. Dr.-Ing. habil. Ullrich Martin (TU Bergakademie Freiberg)

Tag der Einreichung: 31.03.2005

LEIBNIZ-INSTITUT FÜR FESTKÖRPER- UND
WERKSTOFFFORSCHUNG
Dresden

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Hartstoffschichten | 7 |
| 2.1 | Grundlagen der Schichtherstellung | 7 |
| 2.1.1 | Chemische Gasphasenabscheidung | 8 |
| 2.1.2 | Physikalische Gasphasenabscheidung | 9 |
| 2.1.3 | Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung | 10 |
| 2.1.4 | Aktuelle Anwendungen | 12 |
| 2.1.5 | Gerätetechnische Grundlagen des PACVD-Verfahrens | 13 |
| 2.2 | Stand der Forschung | 14 |
| 2.2.1 | Ideen zur Weiterentwicklung | 16 |
| 2.2.2 | Multilagensysteme | 19 |
| 3 | Struktur- und Eigenschaftscharakterisierung | 23 |
| 3.1 | Konventionelle transmissionselektronenmikroskopische Methoden . . . | 23 |
| 3.1.1 | Elektronenmikroskopische Probenpräparation | 23 |
| 3.1.2 | Konventionelle Abbildungsverfahren | 29 |
| 3.1.3 | Scanning TEM (STEM) | 31 |
| 3.1.4 | Elektronenbeugung | 32 |
| 3.2 | Analytik im Transmissionselektronenmikroskop | 33 |
| 3.2.1 | Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) | 33 |
| 3.2.2 | Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) | 35 |
| 3.2.3 | Energiegefilterte Abbildung (EFTEM) | 43 |
| 3.3 | Härtemessung | 44 |
| 3.4 | Grundlagen der Faktoranalyse | 46 |
| 3.4.1 | Faktoranalyse an TiN-Al ₂ O ₃ -Multischichtsystemen | 48 |

| | |
|--|------------|
| 4 Ergebnisse der Multischichtcharakterisierung | 53 |
| 4.1 Probenherstellung | 53 |
| 4.1.1 Herstellung von TiN-Schichten | 54 |
| 4.1.2 Herstellung von Al ₂ O ₃ -Schichten | 54 |
| 4.1.3 Erläuterung der Versuchsstrategie | 55 |
| 4.2 Variationen der Multischichtsysteme und Auswirkung auf die Morphologie | 56 |
| 4.2.1 TiN-Al ₂ O ₃ -Multischichten | 56 |
| 4.2.2 Schichtsysteme mit verringerter Einzelschichtdicke | 77 |
| 4.2.3 Multilagen mit verringerter Einzelschichtdicke durch Druck- und Dosierungsversenkung | 83 |
| 4.2.4 TiN-AlON und TiAlN-(Ti,Al)ON Multischichtsysteme | 89 |
| 4.2.5 Die Einbeziehung des TiC mit amorphem Kohlenstoff-Anteil | 98 |
| 4.3 Messungen zur Schichthärte | 110 |
| 5 Diskussion | 113 |
| Zusammenfassung | 119 |
| Bildverzeichnis | 119 |
| Tabellenverzeichnis | 124 |
| Anhang | 127 |
| Literaturverzeichnis | 129 |

Kapitel 1

Einleitung

Die Optimierung der Funktionsfähigkeit von Werkzeugen und hinsichtlich Verschleiß beanspruchten Bauteilen wird in der Industrie mit verschiedenen Schutzmaßnahmen erreicht. Der wichtigste Bestandteil dieser Vorkehrungen ist die Anwendung von verschleißmindernden Schutzschichten und Schichtsystemen, hergestellt durch verschiedene Beschichtungsverfahren. Geeignete Schutzschichten verhelfen zu einer Verlängerung der Standzeiten und Gebrauchsdauer der Werkzeuge. Die hergestellten Schutzschichtsysteme bestehen meistens aus Hartstoffen und hartstoffhaltigen Komponenten. Die meist angewendete Schutzschicht, sowohl als Einzelschicht, als auch Komponente eines Multilagensystems, ist TiN, das sich wegen seines hohen Verschleiß- und Korrosionswiderstandes sehr gut für industrielle Zwecke eignet [1,2].

Die Schutzschichten, die heutzutage angewendet werden, unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, (Einzel)Schichtdicke, Morphologie und der mechanischen Eigenschaften. Eingesetzt werden sowohl Schutzschichten bestehend aus Einzellagen als auch Schichtsysteme, die aus zwei oder mehreren Komponenten zusammengesetzt sind und die Multilagen (Multilayers) genannt werden. Multilagensysteme können aufgrund ihrer Aufbaustruktur im Vergleich zu Einzelschutzschichten verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Härte, Verschleißfestigkeit und Haftung zeigen [3–8]. Ausgehend von den Erkenntnissen und Eigenschaften von Monolagen werden geeignete Komponenten zum Multilagenaufbau ausgewählt, um möglichst günstige und wirksame Schichtsysteme herzustellen. Eine technologische Herausforderung bedeutet jedoch die Produktion solcher Multilagen, die in ihrer Einzellagendicke möglichst dünn sein sollen, aus Gründen, die in den späteren Kapiteln erklärt werden. Es sind heutzutage verschiedene Technologien bekannt, die sich zur Herstellung der gewünschten Schichtsystemen eignen, wie zum Beispiel chemi-

sche Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition=CVD), physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition= PVD), plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (plasma assisted chemical vapour deposition=PACVD oder plasma enhanced chemical vapour deposition=PECVD).

Im Rahmen dieser Dissertation werden Zusammenhänge zwischen den Herstellungsbedingungen und dem nanoskaligen Aufbau von Multilagen analysiert und die Auswirkung auf deren mechanisches Verhalten interpretiert. Dazu sind durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD) TiN-Al₂O₃, TiN-TiC, TiC-Al₂O₃ Viellagenschichten hergestellt und strukturell mittels analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (AnTEM) untersucht worden. Ziel der Arbeit ist es, reproduzierbare Abscheidungsbedingungen zu ermitteln, die gleichmäßige Multischichten mit Korngrößen von einigen Nanometern (diese Zielsetzung beinhaltet die Optimierung der Einzelschichtdicke), geringer Textur und geringer Mikrorißdichte hervorbringen, wodurch eine Verfestigung des Gefüges erwartet wird und sehr harte, gut haftende Schichten entstehen sollen. Der Einfluss des Substrats auf die Schichthaftung wird einbezogen. Ein weiteres Ziel der Arbeit war neben den Untersuchungen an den TiN-Al₂O₃-Multilagensystemen die Einbeziehung anderer harter Materialien als Komponenten in der Herstellungsprozedur, nämlich des Titankarbid mit amorphem Kohlenstoffanteil.

Im nächsten Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit notwendigen Vorkenntnisse über den bisherigen Stand der Hartstoffschichtherstellung und Untersuchung, die Überlegungen zur Optimierung der Zusammenstellung der verwendeten Materialien und die Problematik der verschiedenen Schichtabscheidungsprozeduren dargelegt. Erläuterungen zur Probenherstellung und zu den Untersuchungsmethoden sind Thema des Kapitels 3. Im Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse zu TiN-Al₂O₃-, TiN-TiC/a-C- und TiC/a-C-Al₂O₃-Multischichten dargestellt. Die Untersuchungen mit dem analytischen Transmissionselektronenmikroskop sollen Informationen über die Nanostruktur der Schichtsysteme erbringen, insbesondere innerhalb der Grenzschichten sowohl zwischen unterschiedlichen Materialien im Schichtsystem selbst als auch zwischen Schichtsystem und Substrat. Die besondere Herausforderung für die Charakterisierung besteht in der geringen Ausdehnung dieser Grenzschichten, die nur wenige Nanometer beträgt.

Neben konventioneller transmissionselektronenmikroskopischer Abbildung und Elektronenbeugung wird im Rahmen dieser Arbeit schwerpunktmäßig die Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) im Rastermodus eingesetzt. Die

EELS ist eine sehr effektive Methode zur Schichtcharakterisierung [9], die sowohl element- als auch bindungsspezifische Signale produziert [10]. Speziell zur Erfassung der bindungsspezifischen Kantenfeinstruktur innerhalb der EEL-Spektren ist eine hohe Energieauflösung erforderlich, die häufig im Gegensatz zu der erforderlichen hohen lateralen Auflösung steht. Dabei ist eine werkstoffbezogene Parameteroptimierung erforderlich, die Voraussetzung für die erfolgreiche Charakterisierung war und im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurde. Ein weiteres, häufig unterschätztes Problem ist die Bewältigung der großen anfallenden Datenmengen. Dazu wurden Methoden zur effektiven Erfassung und Auswertung entwickelt.

Relevante mechanische Eigenschaften der Hartstoffschichten sind deren Härte und Eigenspannungen, die die Haftung auf dem Substrat beeinflussen. Die Messung erfolgte mit einem Nanoindenter bzw. durch röntgenographische Methoden.

Im Kapitel 5 werden die Korrelationen zwischen Herstellungsbedingungen, Mikro- und Nanostruktur sowie Härteeigenschaften zusammenfassend diskutiert.

Die Arbeit wurde als Bestandteil des DFG-Projekts Nr. BA 1933/1-1 mit der Laufzeit von 01. 10. 1999–30. 09. 2002 angefertigt. Das Projekt wurde abgeschlossen, die in einem Bericht zusammengestellten Ergebnisse wurden von der DFG sehr positiv bewertet.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit Härtemessungen ergänzt, die in Kooperation mit dem Institut für Kristallographie und Festkörperphysik (IFKP) an der TU-Dresden von Dr. Bodo Wolf (und A. Belger) durchgeführt worden sind. Die untersuchten Schichtsysteme wurden alle im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden in der Abteilung 13 hergestellt (TiN-Al₂O₃ Dr. K. Bartsch und M. Deutschmann; Multischichtsysteme mit TiC-Komponente in Kooperation mit H. Liepack).

Kapitel 2

Hartstoffschichten

In diesem Kapitel werden die gerätetechnischen Grundlagen der Herstellung verschleißmindernder Multischichtsysteme mittels PACVD dargestellt, andere gebräuchliche Techniken kurz vorgestellt und der Stand der Forschung anhand einer Literaturübersicht über die Einzel- und Multischichtabscheidung erläutert.

2.1 Grundlagen der Schichtherstellung

Zur Abscheidung von Schichten zum Schutz oder zur Modifizierung von Oberflächen existieren im Rahmen der Oberflächentechnik zahlreiche Methoden. Die Methoden reichen von klassischen thermischen Verfahren der Oberflächenvergütung über die neueren chemischen und thermodynamischen Abscheide- und Diffusionsverfahren bis hin zu den jüngsten Entwicklungen der plasma- und ionengestützten Schichtabscheidung und Oberflächenmodifizierung. Mit den unter reduzierten Drücken ablaufenden Plasma-Verfahren gelingt es, neue Dimensionen von Schichteigenschaften zu eröffnen. Gleichzeitig sind die Verfahren durch eine geringe Umweltbelastung gekennzeichnet. Der Einsatz von Plasmen bei der Erzeugung harter Schutzschichten ist technologisch angebracht, weil die Plasmen sowohl zur Bildung freier Teilchen als auch zu deren energetischer Anregung, Ionisierung und Beschleunigung geeignet sind. Die Hartstoffabscheidung [11, 12, 14] zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Werkzeugen hat bis heute einen hohen Stand erreicht und wird immer stärker industriell betrieben. Neben den meistgenutzten PVD (Physical Vapour Deposition) und CVD (Chemical Vapour Deposition) Techniken hat in den letzten 10-12 Jahren besonders die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD) einen großen Aufschwung erlebt.

2.1.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Das klassische Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung dient zur Erzeugung bestimmter (harter und verschleißresistenter, als Hartstoffe geeigneter Schichten, bestehend aus Nitriden, Carbiden und Oxiden verschiedener Übergangsmetalle sowie die von Titan, Bor, Aluminium und Silizium) dünner Schichten aus *gasförmigen* Vorstufen (Ausgangssubstanzen) auf der Oberfläche verschiedenartiger Substrate [16]. Sie unterscheidet sich dabei von der physikalischen Dampfabcheidung in zwei Dingen: a.) das PVD-Verfahren arbeitet im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. es finden keine chemische Reaktionen statt, die benötigte Energie wird vollständig von außen zugeführt und b.) die chemischen Elemente sind bei der PVD die Vorstufen (Precursoren). Bei dem CVD-Verfahren werden die chemische Verbindungen in die Gasphase gebracht und zum Abscheidungsort transportiert. Bereits beim Transport finden schon chemische Reaktionen statt, der Precursor zerfällt in reaktive Zwischenprodukte, die am Substrat adsorbiert werden und dort zum gewünschten Endprodukt (und Nebenprodukten) reagieren. Die Ausgangssubstanzen sind dabei so gewählt, dass die stattfindenden chemischen Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten oder die chemische Veränderung einer Komponente stark endotherme Reaktionen sind. Als gasförmige Trägersubstanzen der abzuscheidenden metallischen oder halbleitenden Elemente sind dabei insbesondere die Halogene dieser Elemente geeignet.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass der Precursor ohne vorherigen Zerfall an der Substratoberfläche adsorbiert und erst nach Energiezufuhr in das Endprodukt und Nebenprodukte zerfällt. Dabei ist es nicht notwendig, die ganze zur Produktbildung notwendige Energie von außen zuzuführen, weil durch Einsatz von Einkomponenten-Organometallprecursoren eine kinetische Prozeßführung erreicht werden kann, bei der die Precursorverbindung sich in einem thermodynamisch metastabilen Zustand befindet und durch – im Vergleich zu reinen Substanzen – geringe Aktivierungsenergie zum Zerfall in andere metastabile oder stabile Produkte gebracht werden kann. Entsprechend der dominierenden Rolle der chemischen Reaktionen aus der Dampfphase werden diese Verfahren CVD-Verfahren (engl.: **chemical vapour deposition**=chemische Abscheidung aus der Dampfphase) genannt.

Die Methode ist technologisch unkompliziert: In einem beheizbaren Behälter werden z.B. für die Herstellung von TiN Wasserstoff, Stickstoff und Titan-Chlorid eingeführt und auf über 1000°C aufgeheizt. Infolge der hohen Temperaturen wer-

den die Gase ionisiert und bilden eine Schicht auf einer beliebigen, in den Reaktor eingebrachten Oberfläche. Das funktioniert zum Beispiel, wenn Hartmetalle als Substrate angewendet werden. Nachteil dieses Beschichtungsverfahrens ist die dazu notwendige relativ hohe Oberflächentemperatur von 800 bis 1200 °C. Deshalb ist die Beschichtung von Werkzeugen, die meistens aus gehärtetem Stahl bestehen, problematisch, denn der gehärtete Stahl verliert bei den großen Temperaturen seine beiden günstigen Materialeigenschaften, die Härte und die Duktilität. Nachteil dieser Methode ist, dass eine neue Wärmebehandlung notwendig ist, um den Stahl wieder auszuhärten, was wiederum viel Zeit und Geld kosten. Andererseits ist die durch die hohen Temperaturen hervorgerufene und geförderte Diffusion der Schichtmaterialien in das Substrat vorteilhaft für die Adhesion der Schichten. Um die Schichtabscheidung auch bei niedrigeren Temperaturen durchführen zu können, wurden weitere Methoden entwickelt.

2.1.2 Physikalische Gasphasenabscheidung

Die PVD-Technik ist eine vakuum-erfordernde Technik, bei deren Anwendung Abscheidung auch bei, verglichen mit der CD-Technik, niedrigeren Temperaturen möglich ist. Während bei der CVD alle aktiven Komponenten gasförmig sind, sind bei der PVD eine oder mehrere Komponenten im festen Zustand. In dem Fall der TiN-Herstellung wird ein festes Ti-Target in die PVD-Anlage eingebaut, und dann gesputtert oder verdampft, daneben wird Stickstoff als Gas im Reaktor zugegeben. Im Gegensatz zur CVD-Technik muss bei der PVD-Methode das Substrat das Target "sehen", es ist eine sogenannte "line-of-sight"-Technik. Diese Eigenschaft ist der größte Nachteil dieses Prozesses [17].

Das PVD-Verfahren findet breite Anwendung, andererseits hat das CVD-Verfahren an Bedeutung gewonnen, da bei dieser Methode geometrisch komplizierte Werkzeuge, wie auch sehr kleine Strukturen zuverlässig beschichtet werden können. Häufig auftretende Prozessfehler sowohl bei PVD als auch bei CVD Technologien haben zu einem steigenden Interesse an PACVD geführt. Die Fortschritte in Geräteentwicklung und Kenntnisse über den Prozessablauf haben dazu geführt, dass die plasmaunterstützte CVD-Technologie im Abscheidetemperaturbereich von 480-560°C als die Basis-Technologie für die Herstellung von TiN und TiCN-Schichten auf Hartmetall- und Stahlsubstraten betrachtet wird [18,21].

2.1.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Um die hohen Temperaturen bei dem klassischen CVD-Prozess vermeiden zu können, wurde für das Erreichen einer Abscheidung bei niedrigeren Temperaturen viel experimentiert. Eine Möglichkeit besteht in der Zufuhr der Energie nicht in Form von Wärme, sondern als elektrische Energie. Dazu wird ein hochfrequenter Strom an den in einer Vakuumkammer positionierten, als Kathode geschalteten Substrathalter geführt. Auf diese Weise wird das Arbeitsgas in der Kammer ionisiert, es entsteht ein Plasma aus einem chemisch aktiven Gasgemisch, die Abscheidung von Schichten wird bei niedrigerer Temperatur möglich. Ein Problem dieser Technik ist der Energietransfer von der Quelle zum Plasma, der ohne übermäßigen Energieverlust an der Quelle (Dissipation) bewerkstelligt werden muß. Diese Methode wird i.a. nicht zur Hartstoffabscheidung benutzt.

Eine andere CVD-Technik ist die sogenannte d.c.PACVD, bei der eine hohe Gleichspannung an eine Kathode innerhalb der Reaktionskammer gelegt wird. Dabei können Spannungsüberschläge auftreten. Die Methode arbeitet dadurch instabil bis hin zur Zerstörung der Substrate und hat deshalb kaum Bedeutung erlangt.

Die attraktivere Methode ist die PACVD mit einer gepulsten d.c. Quelle, wobei die hohe Spannung auf kontrollierte Pulse und Pulspausen aufgeteilt ist. Diese Pulse entzünden ein Plasma, welches die Abscheidung schon ermöglicht, aber das Problem des Überschlages nicht hat. Weiterhin ist es möglich, mit der Änderung des Puls/Pause Verhältnisses eine abscheidegeeignete Spannung anzulegen, ohne eine Überhitzung des Substrats zu verursachen. Um CVD-Verfahren zur Beschichtung von Werkzeugstählen und anderen Materialien einsetzen zu können, müssen die chemischen Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen aktiviert werden, ohne dass sie an Effektivität verlieren. Es bieten sich zwei verschiedene Wege als Lösung: Eine geeignete Wahl der Ausgangssubstanzen, oder die energetische Aktivierung der Reaktion. Durch den Einsatz metallorganischer Ausgangssubstanzen lassen sich die Substrattemperaturen bei den klassischen CVD-Verfahren bis auf unter 400°C absenken, industrielle Anwendung hat dieser Weg jedoch nur stark eingeschränkt gefunden, wegen der teilweise toxischen, teilweise explosiven Eigenschaften solcher Substanzen. Zur industriellen Reife wurden dagegen plasmagestützte Verfahren der energetischen Aktivierung der chemischen Reaktionen entwickelt. Die mit den verschiedenen Arten der Plasmagenerierung gekoppelten CVD-Verfahren, auch PACVD oder PECVD genannt, nutzen die energetische Anregung, Dissoziation und Ionisie-

rung innerhalb der Gasentladungsplasmen zur Aktivierung chemischer Reaktionen. Die Substrattemperaturen können damit auf weniger als 600 °C abgesenkt werden. Diese Verfahren ermöglichen außerdem homogene Beschichtungen kompliziert geformter Substrate mit Schichtaufwachsraten von 0,05 bis 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ [22].

| | | | |
|------------|--|---|---|
| PVD | Bedampfung <ul style="list-style-type: none"> • Elektronenstrahlverdampfung (electron beam evaporation) • Hohlkathodenbogen-Verdampfung • Beschichtung aus dem Plasma einer Vakuumbogenentladung (vacuum arc deposition) • Niedervoltbogen-Beschichtung • Laser Ablation L. Induced Evap./Pulsed L. Dep.(PLD) | Zerstäubung <ul style="list-style-type: none"> • DC-Diodenzerstäubung • Triodenzerstäubung • Magnetron Sputtering • HF-Zerstäubung (RF Sputtering) • Ion-Beam Sputtering | Ion plating |
| CVD | Thermische CVD <ul style="list-style-type: none"> • Thermal CVD • Niedertemperatur-CVD • MO-CVD: metalorganische CVD • EB-CVD: electron-beam assisted CVD | PACVD <ul style="list-style-type: none"> • DC • Pulsed-DC • r.f. excitation | Photo-CVD <ul style="list-style-type: none"> • Laser-CVD |

Tabelle 2.1: Übersicht der PVD, CVD und der speziellen plasmaaktivierten CVD (PACVD) Methoden

Die plasmagestützte CVD verbindet mehrere einzelne Vorteile der ursprünglichen Verfahren, wie z.B. Abscheidung bei niedrigen Temperaturen, relativ hohe Abscheideraten und die Möglichkeit, metastabile Verbindungen herzustellen. Mit diesem Verfahren werden die bekannten Hartstoffsysteme der Nitride, Carbide, Boride und

Oxide der IV.–VI. Gruppe des Periodensystems erfolgreich hergestellt. Die abge-
schiedenen Schichten bestehen meistens aus Übergangsmetallen (Vanadium, Chrom,
Zirkon, Titan usw.) sowie deren Verbindungen als Boride, Carbide, Nitride und Oxi-
de. Die metallischen Verbindungen der Übergangsmetalle mit Stickstoff, Kohlenstoff
und Bor zeichnen sich durch große Härte, hohen Schmelzpunkt und starke Sprödig-
keit aus. Diese besonderen physikalischen Eigenschaften erweisen sich für einige
Anwendungen als besonders geeignet. Titannitrid (TiN) und Titankarbid (TiC) als
Schichtkombinationsaufbauelemente sowie als Bestandteil von Monolagen kommen
am häufigsten zum Einsatz.

| Anforderungen | Anwendungsfall | Schichtmaterial | Schichtwirkung |
|---------------------|---|--|--|
| verschleißmindernde | Zerspanungswerkzeuge | Ti(C,N), (Ti,Al)N, Multischichten, DLC, c-BN | Erniedrigung der Verschleißra- te und Erhöhung der Bearbei- tungsgeschwindigkeit |
| reibungsmindernde | Gleitlager | MoS ₂ | Erniedrigung der Reibung und Erhöhung der Lebensdauer |
| korrosive | Rasierklingen, Turbinenflügel | M-Cr-Al-Y- Legierungen (M=Ni,Co,Fe), CrC | Erniedrigung der Korrosions- geschwindigkeit und Erhöhung der möglichen Rasuren |
| dekorative | z.B. Uhrengehäuse | TiN | Kostensparend |
| mechanische | Diaphragma von Lautspre- chern | C | Verbesserung der Tonwieder- gabe |
| biomedizinische | Implantate | TiO ₂ , C Beschichtun- gen | Verbesserung der Bioverträg- lichkeit |
| optische | Fensterglas | TiO ₂ | Verbesserung des Lichtdurch- ganges |
| fotosensitive | Solarzellen | Si | Verbindung von Fotosensitivi- tät mit billiger Herstellung |
| atomare | Kernreaktorteile | TiB ₂ | Senkung der Abstäuberaten dadurch Erhöhung der Lebens- dauer |
| adhäsive | Bratpfannen | PTFE | Antihafteffekt |
| magnetische | Informationsträger | Reinstmetalle | magnetische Informationsspei- cherung |
| elektrische | Steckverbinder für mikroelek- tronische Baugruppen | Ag | gutes Kontaktverhalten |

Tabelle 2.2: Übersicht der Anwendungen

2.1.4 Aktuelle Anwendungen

Festkörperoberflächen können einer Vielfalt äußerer Beanspruchungen unterliegen.
Dadurch entstehen verschiedene Anforderungen an die Oberflächenbereiche von
Werkzeugen. Die heutzutage angewendeten wichtigsten Schutzschichten sind in der

Tabelle 2.2 aufgelistet. Die verschleißmindernden Schichten besetzen einen hervorgehobenen Platz in dieser Liste, durch die breite Skala der Anwendungen und durch die Vielzahl der in der Herstellung einbezogenen Komponenten. Die Tabelle stellt nur einige Beispiele vor, ohne Anspruch auf Vollständigkeit bezüglich der Anwendungsfälle und Schichtmaterialien. Eskildsen et al. [18] analysieren das PACVD-Verfahren hinsichtlich der Prozess-Leistungsvermögen und ökonomischen Aspekten vergleichend mit CVD- und PVD-Techniken.

2.1.5 Gerätetechnische Grundlagen des PACVD–Verfahrens

Den prinzipiellen Aufbau einer Anlage zur plasmagestützten CVD zeigt die Abbildung 2.1a. Die gasförmigen Ausgangssubstanzen werden über eine Dosieranlage in den Reaktor (Beschichtungskammer, s. 2.1b) transportiert.

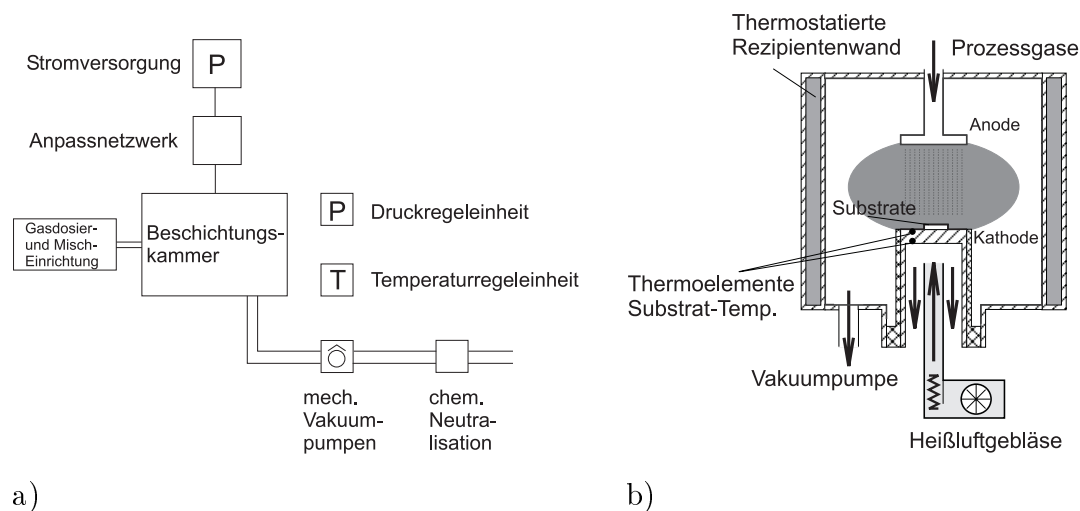


Bild 2.1: Schematischer Aufbau einer Anlage zur plasmagestützten chemischen Abscheidung aus der Dampfphase: a) das ganze System und b) die Beschichtungskammer

Bei einem Druck von 10...1000 Pa wird zwischen zwei Elektroden des Reaktors eine Gasentladung gezündet und aufrechterhalten. Die Substrate sind meistens kathodisch geschaltet, während die metallische Rezipientenwand als Anode dient. Im elektrischen Feld zwischen den Elektroden entsteht durch inelastische Zusammenstöße der beschleunigten Elektronen mit den Molekülen und den Atomen der Reaktionsgase eine große Anzahl energetisch aktivierter hochreaktiver Teilchen, die auf dem Substrat reagieren. Die Einstellung der erforderlichen Substrattemperatur erfolgt häufig über die Entladung selbst, wobei zusätzliche Heizeinrichtungen die

Aufheizzeiten verkürzen können. Um den schnellen Ablauf der Prozesse zu ermöglichen, ist es vorteilhaft, die Substrataufnahme kühlbar zu gestalten.

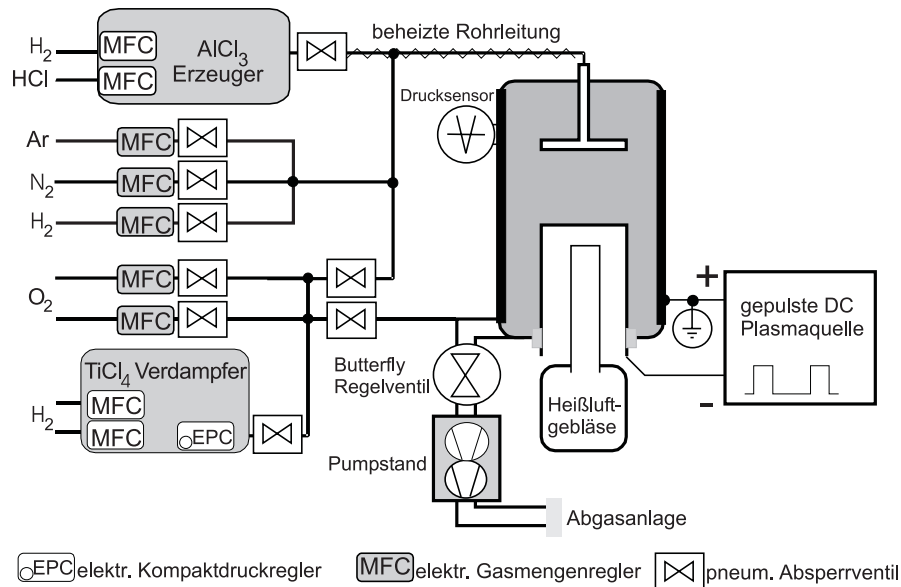


Bild 2.2: Aufbau der Beschichtungskammer an der Anlage zur PACVD-Beschichtung.

2.2 Stand der Forschung

Bei der Weiterentwicklung der heute bekannten Schichtsysteme sind, unabhängig vom Herstellungsverfahren, folgende Trends erkennbar:

- *Superharte Schichten:* Hierunter werden Schichtsysteme aus Diamant, kubischem Bornitrid (c-BN), sowie einige weitere Materialien aus dem Dreistoffsystem Kohlenstoff-Bor-Stickstoff zusammengefaßt. Eine höhere Härte führt allerdings allein im Bereich der Zerspanung und Umformung nicht notwendig zu einer Verbesserung der Gebrauchseigenschaften. Wesentliche Einflüsse haben hier auch die Haftfestigkeit und das Verhalten gegenüber starken Temperaturwechseln (Thermoschock-Rißverhalten) [19, 20].
- *Einphasige Mehrkomponenten-Schichten:* Diese Bezeichnung bezieht sich ausschließlich auf die Gruppe der metallischen Hartstoffe, im wesentlichen die Nitride und Carbide der Refraktärmetalle und bedeutet, dass sich die Schicht aus mehr als zwei Elementen zusammensetzt. Hierzu gehören z. B. als ternäre Verbindungen die Ti(C,N)- und (Ti,Al)N-Schichten sowie (Ti,Zr)N, (Ti,Cr)N,

(Ti,Hf)N. Seit ein paar Jahren wird über noch komplexere Verbindungen, wie das quaternäre Titan-Aluminium-Carbonitrid [(Ti,Al)(C,N)] berichtet [23].

- *Mehrphasige Schichten* können bereits in binären Verbindungen erzeugt werden, wenn das Zustandsdiagramm mehr als eine mögliche Phase aufweist, wie es z.B. vom System Titan-Stickstoff bekannt ist. Hier tritt neben dem kubisch-flächenzentrierten δ -TiN das tetragonale-raumzentrierte β -Ti₂N und das hexagonale α -TiN auf. Ein weiterer Vertreter ist das System TiN/Si₃N₄, wobei durch die Koabscheidung besondere nanostrukturierte Gefüge gebildet werden können. Hier kann auch ein gradierter Übergang der Phasenabfolge erreicht werden [48].
- *Mehrlagen- und Viellagenschichten*: Dieser Begriff beinhaltet eine Vielzahl von Möglichkeiten. Die in der Technik schon seit langem angewendeten CVD-Dreilagenschichten standen am Anfang der Entwicklung. Heute sind Viellagenschichten mit ca. zehn bis über tausend Einzellagen bekannt. Dabei zielt man auf die Erzeugung einer zusätzlichen Periodizität (Aufbau eines Übergitters), aber auch auf den möglichen Wechsel von kristallinen und amorphen Einzellagen. Gleichzeitig wird die Entstehung von hohen Druckeigenspannungen wirksam verhindert, was sich mit steigender Gesamtschichtdicke positiv auf die Haftfestigkeit auswirkt.

Von den vier dargestellten zur Zeit sehr aktuellen Zielrichtungen erscheinen die Viellagenschichten besonders aussichtsreich.

Die Funktionsfähigkeit beschichteter Werkstoffe wird von einer Vielzahl von grundwerkstoff- und fertigungsspezifischen Einflußgrößen der hergestellten Schichten und Schichtsysteme bestimmt. Neben den im Grundwerkstoff vorliegenden Eigenspannungen spielen ebenso die fertigungsbedingte Oberflächentopographie und Rauheit eine wichtige Rolle. Zu den schichtspezifischen Einflussgrößen sind neben der Schichtzusammensetzung auch die Texturen und Schichtdicken von großer Bedeutung für das funktionelle Verhalten.

Die Darstellung von Viellagenschichten über PACVD wird erst seit einigen Jahren betrieben, so dass bis heute vergleichsweise wenig Erkenntnisse über Effekte hinsichtlich der Verschleißfestigkeit vorliegen. Mehrlagenschichtsysteme für Verschleiß- und Korrosionsanwendungen bestehen in der Regel aus wenigen, etwa 2-3 Einzelschichten mit Dicken im μm -Bereich. Als Hartstoffe kommen TiN, TiC, a-C (amorpher Kohlenstoff) und Al₂O₃ zum Einsatz. Für andere Anwendungen werden auch

Kombinationen von Hartstoffen wie a-C:H, Diamant, a-SiC, a-SiN, SiC und andere aufgebracht.

Als Beispiel für Verschleißschutzanwendungen können die Arbeiten von Kawamura et al. [14] und Yoshioka et al. [13] angeführt werden, die die Abscheidung von TiC(TiN)-Ti_xC-TiC+C- bzw. Al₂O₃-TiN-TiC-, Al₂O₃-TiC-Schichtfolgen beschreiben. Das vorteilhafte Verschleißverhalten von PACVD-Viellagenschichten auf der Basis von TiC und TiN wird auch von Wang et al. [15] bestätigt.

2.2.1 Ideen zur Weiterentwicklung

Die heutzutage angewendeten Hartstoff-Schutzschichten bestehen meistens aus TiN, Ti_{1-x}Al_xN, Nitriden von Übergangsmetallen, TiC, Karbonitriden, Boriden und einer Vielzahl von deren Kombinationen. Die Herstellung dieser Systeme gelingt mit einer Vielzahl von Abscheidetechniken. Ein Material ist geeignet für solche Anwendungen, wenn es hohe Härte und Festigkeit, Resistenz gegen Oxidation und einen geringen Reibungskoeffizient besitzt. Wenn als Substratmaterialien nicht nur eine eingeschränkte Auswahl zur Verfügung stehen soll und auch Stähle beschichtet werden sollen, dann ist die Anwendung der Niedertemperatur-Techniken unvermeidbar. Diese Überlegung beschränkt aber die Zahl der günstigen Abscheidemechanismen, und zwar auf die Glimmentladung, aktivierte Verdampfung und Plasma-CVD. Die Plasma-Techniken ermöglichen neben der niedrigen Temperatur auch die Kontrolle des Ionenbeschusses, wodurch eine Verkleinerung der Partikelgröße in den abgeschiedenen Schichten möglich ist, um ungünstiges kolumnares Kristallitenwachstum zu vermeiden und die Druckspannungen einstellen zu können [63]. Die kleinere Kristallitgröße und kleinere eingebaute Druckspannungen können die Härte der abgeschiedenen Schichten erhöhen. Es werden also Materialien gesucht, die möglicherweise eine Härte über 4000 Vickers und gleichzeitig eine hohe Festigkeit (hohen Youngschen Modulus) besitzen, und resistent gegen Einwirkungen aus dem Umfeld sind. Die plasmaunterstützten Techniken sind schon längst in der Lage, harte Schichten herzustellen mit einer Härte über 20-30 GPa. Trotz der großen Zahl an harten Materialien ist die Auswahl der geeignetsten Komponenten limitiert. TiC und TiN sind zwar sehr hart, aber beide oxidieren bei 500 °C, im Gegensatz zur Ti_{1-x}Al_xN, die erst bei 800 °C oxidieren. Ein anderes Beispiel ist das amorphe BC, dessen Härte 5000 Vickers erreicht, aber das sehr spröde ist und noch dazu bei 460 °C oxidiert [64,65].

In den 50er Jahren wurde bekannt, dass eine Legierung mit kleineren Partikelgrößen eine höhere Festigkeit hat (Hall-Petch-Modell) [66,67]. Das Modell, das nur für Legierungen mit Partikelgrößen über 100 nm funktioniert, kann die verbesserte Festigkeit von nanoskaligen Strukturen nicht erklären. Die theoretischen Begründungen, die diesen verbesserten Eigenschaften erklären könnten, sind in dem Artikel [63] von S. Vepřek zusammengefasst und erklärt:

- Nach theoretischen Überlegungen hat Koehler vorhergesagt [68], dass eine Verbesserung der Festigkeit durch epitaktische Heterostrukturen, zusammengesetzt von nanometergroßen dünnen Schichten von zwei Metallen A und B mit verschiedenen Youngschen Moduli (z.B. Y_A klein, Y_B groß) zu erreichen wäre, weil sich die Versetzungen nur in dem Kristall mit dem geringeren Youngschen Modul formen könnten und unter angelegter "Spannung" die Defekte nicht die Grenze zwischen den zwei Metallen passieren können. In einer Bemerkung hat Koehler angedeutet, dass dieser Mechanismus sollte bei einer kristallin-amorph Schichtkomposition auch funktionieren. Die Koehlerschen Voraussagen wurden später unter anderem für laminate Al/Cu und Al/Ag-Strukturen, für epitaktischen TiN/VN, TiN/VNbN Heterostrukturen und für Ti/TiN, W/Wn Hf/HfN polykristallinen Systeme untersucht. Die Untersuchungen dieser Systeme ergaben neue mögliche Erklärungen hinsichtlich verbesserte Festigkeit. In den Ti/TiN und wurde gemäß der Koehlerschen Voraussage eine maximale Härte bei etwa 5-8 nm Schichtdicken erreicht.
- Coherency strain effect: Jankowski und Tsakalakos [69] berechneten die Auswirkung von elastischen Spannungen auf die elastischen Konstanten der Edelmetallen Cu, Ag, und Au und haben herausgefunden, dass bei Druckspannungen die Konstante zunimmt, bei Zugspannungen abnimmt. Wolf und Lutsko haben ähnliche Berechnungen für hypothetischen Heterolayers dasselben Metalls durchgeführt und dabei die Schlussfolgerung getroffen, dass die Zunahme des elastischen Modulus bei Druckspannung größer ist, als der Maß der Veränderung bei gleichen Zugspannung. Das würde bei einem polykristallinen Material eine verbesserte Härte bedeuten, wegen der vorhandenen Spannungen in den Korngrenzen.

Alle diese Ideen haben zu einem einfachen Konzept zur Herstellung harter Materialien geführt, die von Vepřek abgeleitet wurden.

- Statt Heterolagen, die anisotrope Eigenschaften haben und schwierig herstellbar sind, soll man zu ternären oder quartäreren Systemen, die besonders bei großen Temperaturen eine Trennung in zwei binären Komponenten zeigen, übergehen. In diesem Fall wird die thermodynamisch gesteuerte "Komponenten-Trennung" schon während der Abscheidung stattfinden.
- Die Verminderung der Härte kann durch die Anwendung von Niedertemperatur-Abscheidetechniken vermieden werden.
- Um die Probleme zu vermeiden, die bei Anwendung zweier verschiedener polykristalliner Materialien wegen der Ungleichheit der Gitterkonstanten entstehen, soll man statt zwei kristallinen Materialien ein kristallines und ein amorphes, das ein hohes elastisches Modul besitzt, verwenden. Das Entstehen und die Verbreitung von Rissen [5, 25] ist über die Dicke der amorphen Einzelschicht zu steuern.
- Die Einzelpartikelgröße der kristallinen Komponenten soll im unteren Nanometerbereich, an der Stabilitätsgrenze der kristallinen Phase, gehalten werden.

Die Dünnschicht-Technologie hat sich in den letzten Jahrzehnten enorm verbreitet, insbesondere auf dem Gebiet des Metallschneidens, wo heutzutage ungefähr 75% aller Wendeschneidwerkzeuge und ca. 40% der Fräswerkzeuge entweder durch CVD oder PVD-Techniken hergestellt werden. Die Nitride und Carbide von verschiedenen Übergangmetallen haben wegen ihrer hohen Härte [26], des ausgezeichneten Verschleißverhaltens und der besonderen chemischen "Trägheit" immer mehr an Interesse gewonnen. Ein Nachteil der heutigen Hartschichten ist, dass sie oft zu spröde sind. Um belastbare Schutzschichten herstellen zu können, ergibt sich die Möglichkeit der Kombination zweier in ihren mechanischen und chemischen Eigenschaften unterschiedlichen Materialien. Beim Abscheiden von mehreren solchen Schichten entstehen zahlreiche Grenzschichten, die insgesamt einen sogenannten "multilayer" generieren. Eine kommerziell erhältliche CVD Beschichtung besteht aus: TiCN, Al₂O₃ und TiN, in einer Dicke von je $\approx 5 \mu\text{m}$, $\approx 4 \mu\text{m}$ und $\approx 0,5 \mu\text{m}$. (AB Sandvik Coromant). Laufende weitere Forschungsarbeiten zeigen, dass durch die Variation der einzelnen Schichtdicken die Schichteigenschaften wie Phasenbildung und Eigenspannungen zu steuern sind. [29]

2.2.2 Multilagensysteme

Die exzellenten Eigenschaften des Titan-Nitrides, wie große Härte, gute Verschleiß- und Korrosionswiderstandsfähigkeit und Stabilität, haben schon zu einer Vielzahl von Anwendungen geführt. Trotzdem können diese Schutzschichten wegen der häufig auftretenden Fehler in den Beschichtungen nur selten eine komplette Lösung darstellen. Durch diese Fehler im Schichtaufbau, wie zum Beispiel Risse, können die Substrate durch korrosionsfördernde Mittel beschädigt werden [30]. Die Herstellung von Schutzschichten, aufgebaut aus Multilagen, würde möglicherweise viele Produktionsschwierigkeiten überwinden und gut haftende, spannungsfreie Endprodukte liefern [5, 33]. Dabei spielen die Eigenschaften der Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen und die Dicke der Schichten eine entscheidende Rolle.

Schichtsysteme mit Ti-Komponenten Bei der Entwicklung der Herstellung von Hartstoffschichtsystemen, wurde eine Vielfalt von Materialkombinationen angewandt. Eine Reihe solchen Schichtsystemen und ihrer Herstellungsmethoden wird hier aufgelistet, ohne den Anspruch auf Vollkommenheit.

- Ti-TiN hergestellt mittels PVD-Technik [31, 33, 34]
- TiC-CrC hergestellt durch EB-PVD (Electron Beam-PVD) [35]
- TiN-AlN Schichtfolgen hergestellt durch IBAD (Ion-Beam Assisted Deposition) [36]
- TiB₂-TiC magnetron sputtering [37]
- TiN-SiN_x Multilagen reactive magnetron sputtering - Idee nach Vepřek [38]
- TiN-TiCN reactive cathodic arc evaporation [39]
- TiAlCrN und TiAlCrYN Multikomponenten Schichten unbalanced magnetron sputtering und combination steered arc etching [40]
- TiN, CrN, (Ti, Cr)N, (Ti, Al)N Schichten hergestellt mittels PVD: arc prozess und magnetron sputtering [41]
- TiN, Al-AlN, (Ti, Al)N Schichten r.f. reactive magnetron sputtering [42]
- TiN-TiC hergestellt mittels PACVD [43]
- TiN-TiAlN Multilagen unbalanced magnetron sputtering [44]

- TiN-TaN, TiN-MoN, TiN-NbN, TiN-CrN hybrid PVD: ion plating (TiN) und magnetron sputtering [3, 45, 46]

2.2.2.1 Herstellung von TiN und Al₂O₃ Schichten

TiN wird meistens als Schutzschicht für Werkzeuge und Uhren angewendet. Weitere Anwendungen findet TiN in der Silizium-Technologie, wegen seiner hohen Leitfähigkeit und guten Eigenschaften als Barriere-Schicht [76]. Kumar et al. haben durch die Anwendung von TiN als Interdiffusions-Schicht die Erhöhung der kritischen Stromdichte nachgewiesen [77].

Aufgrund seiner mechanischen Widerstandsfähigkeit, guten thermischen- und chemischen Stabilität wird Al₂O₃ oft als Beschichtungsmaterial genutzt. Al₂O₃ wird in elektronischen Bauelementen, in der Verpackungsindustrie, als Korrosionsschutz und als verschleißmindernde Schicht angewendet. Die Herstellung des Al₂O₃ gelingt hauptsächlich über CVD und PVD Methoden [78, 79]. Abhängig von der angewendeten Methode und den Prozessparametern, es können verschiedene Al₂O₃-Phasen abgeschieden werden. Durch die "klassische" thermische CVD-Technik aus dem Gasmisch AlCl₃, H₂ und CO₂ ist bei ungefähr 800°C die metastabile orthorhombische κ -Phase und die stabile α -Phase abzuscheiden. Bei Anwendung von PACVD-Techniken ist es möglich, γ - und α -Al₂O₃ bei niedrigeren (450-650°C) Temperaturen herzustellen.

2.2.2.2 Die Einbeziehung des TiC-aC

Dieses System ist schon gut bekannt wegen seiner günstigen Eigenschaften wie große Härte und geringer Reibungskoeffizient. Es konnte jedoch bisher nur mit der PVD-Methode hergestellt werden [49, 50]. Die von Vepřek mittels PACVD hergestellten, thermodynamisch stabilen Systeme bestehend aus kombinierten nanokristallinen und amorphen Bauteilen, wie TiN/a-Si₃N₄ oder W₂N/a-Si₃N₄ sind als superhart von den Autoren gekennzeichnet worden [48]. Die Idee führte zur Herstellung von TiC-C Schichten, in denen TiC-Kristalle in einer amorphen Matrix 'eingebettet' sind [58–60]. In [51] wurde gezeigt, dass die mittels PACVD abgeschiedenen TiC Schichten mit 60 at% C sehr hart sind, allerdings war die Schichthaftung nicht ausreichend. Eine Verbesserung der Haftung könnte die vorherige Abscheidung von besonders gut haftenden Schichten, wie z.B. TiN, hervorrufen.

Im Rahmen der Arbeit wird die TiC als Ergänzung zu den Schichtsystemen

TiN-Al₂O₃ getestet und untersucht.

In der vorliegenden Arbeit sollte das TiN-Al₂O₃-Multischichtsystem näher untersucht werden.

Kapitel 3

Struktur- und Eigenschaftscharakterisierung

3.1 Konventionelle transmissionselektronenmikroskopische Methoden

3.1.1 Elektronenmikroskopische Probenpräparation

Entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen hat die Probenpräparation. Von der interessierenden Probenstelle ist ein dünnes Präparat mit einer Enddicke unterhalb 100 nm herzustellen, bei dem nach dem Abdünnprozess die Ausgangsstruktur erhalten geblieben ist und welches eine hinreichende mechanische Stabilität aufweist. Zur Probenpräparation stehen verschiedene Methoden zur Verfügung: mechanische, chemische bzw. elektrochemische und physikalische Abdünnverfahren. Die mechanischen Verfahren Schleifen, Läppen, Dimpeln kommen in der Regel als Vorstufe für das physikalische Abdünnverfahren durch Ionenbeschuss zum Einsatz, um dort die Präparationszeit zu verkürzen. Das chemische bzw. elektrochemische Verfahren ist nur für homogenes, elektrisch leitendes Material einsetzbar.

Für Schichtsysteme und elektrisch schlecht leitendes oder isolierendes Material kommen die physikalischen Abdünnverfahren zur Anwendung: der Ionenbeschuss mit schräg unter flachem Winkel einfallenden energiereichen Ar^+ -Ionen, der sowohl für planare als auch für Querschnittspräparation geeignet ist, und der Ionenbeschuss mit fokussiertem Strahl mit senkrecht einfallenden energiereichen Ga^+ -Ionen, der

ausschließlich für Querschnittspräparation geeignet ist.

3.1.1.1 Querschnittspräparation mit Breitstrahl-Ionenbeschuss mit Ar^+ -Ionen

Das jeweilige Probenmaterial wurde als beschichtetes Hartmetallsubstrat in den Abmessungen $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ hergestellt. Von diesem Ausgangsmaterial werden für die TEM-Proben aus dem mittleren Bereich Abschnitte in 1,7 mm Breite mit einer Niedertourendiamanttrennscheibe ISOMET (BUEHLER) abgetrennt. Von diesem Stück werden mit einer Drahtsäge WS22 (IBS) (Wolfram-Draht, $50 \mu\text{m}$ Dicke, Borkarbid-/Glyzerin-Suspension als Abrasivmittel) das schichttragende Stück mit einer Dicke von 0,4 mm abgetrennt und davon zwei 4 mm lange Proben-

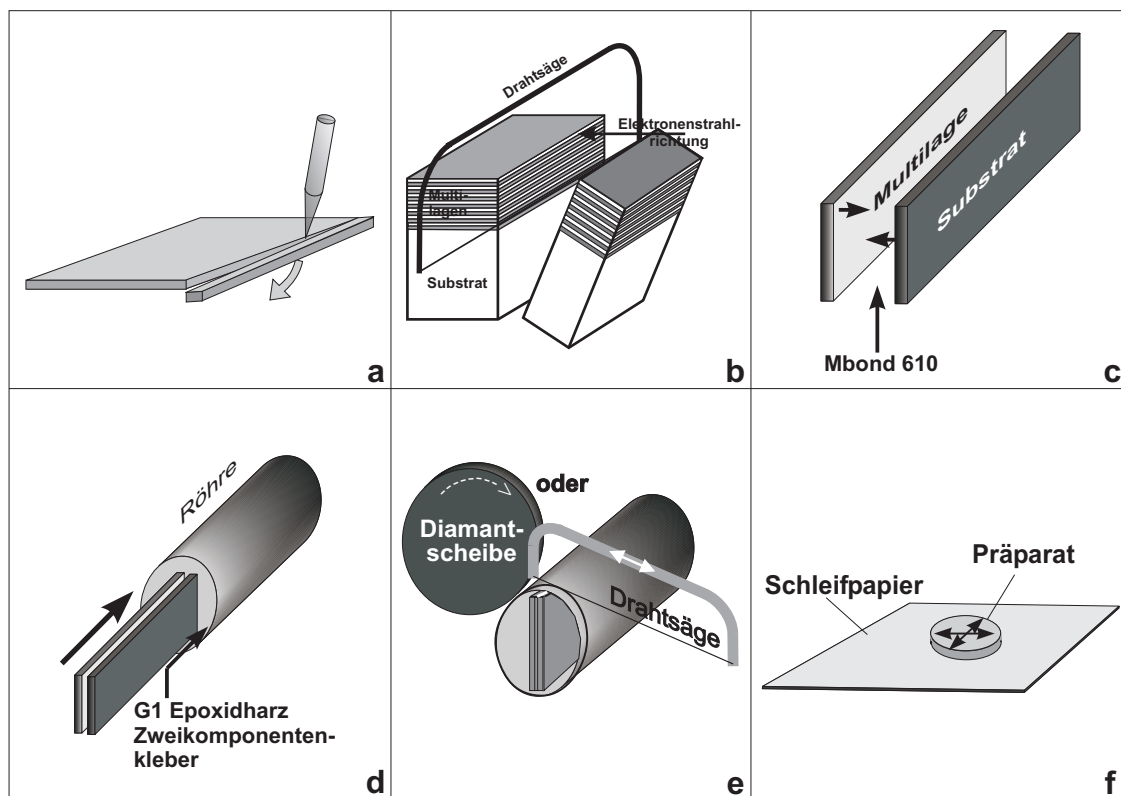


Bild 3.1: Vorpräparation für die konventionelle Probenpräparation: a) Abschneiden von zwei Scheiben aus dem Probestück b) Aufschneiden dieser Scheibe in kleineren Stücken c) "Face-to-face" zusammenkleben zweier Scheiben d) Einbetten des Proben-Sandwich in einer Keramik-Röhre e) Schneiden von $0,5 \mu\text{m}$ dicken Probenrohlinge f) Schleifvorgang bis einer Restdicke von $150 \mu\text{m}$ [70]

stückchen abgeschnitten. Diese beiden Probenstückchen bilden die Ausgangsstufe für die Querschnittspräparation.

Vorpräparation: Die zwei Probenstückchen ($4\text{ mm} \times 1,7\text{ mm} \times 0,4\text{ mm}$) werden Schicht auf Schicht mit Epoxidharz-Zweikomponentenkleber MBond 610 (MEASUREMENTS GROUP INC.) in einer Druckfedervorrichtung (GATAN) bei einer Temperatur von $160\text{--}200^\circ\text{C}$ zusammengeklebt und 4 Stunden lang ausgehärtet. Anschließend wird dieser Sandwichblock in ein Al_2O_3 -Keramikköhrchen mit Keramik-Einbauteil zur Probenaufnahme mit Epoxidharz-Zweikomponentenkleber G1 (GATAN) bei einer Temperatur von 140°C eingebettet und 30 Minuten ausgehärtet. Von diesem Köhrchen werden die Probenrohlinge in einer Dicke von $0,5\text{ mm}$ mit der Drahtsäge geschnitten, anschließend mit der Schleifmaschine MINIMET, die mit einem Präzisionschliffaufsatz ausgerüstet ist, beidseitig mit einer $6\text{ }\mu\text{m}$ Diamantscheibe bis zu einer Restdicke von ca. $150\text{ }\mu\text{m}$ geschliffen und mit Diamantsuspensionen ($6\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$, $0,1\text{ }\mu\text{m}$) poliert. Mit einem Dimpler (GATAN) wird genau auf

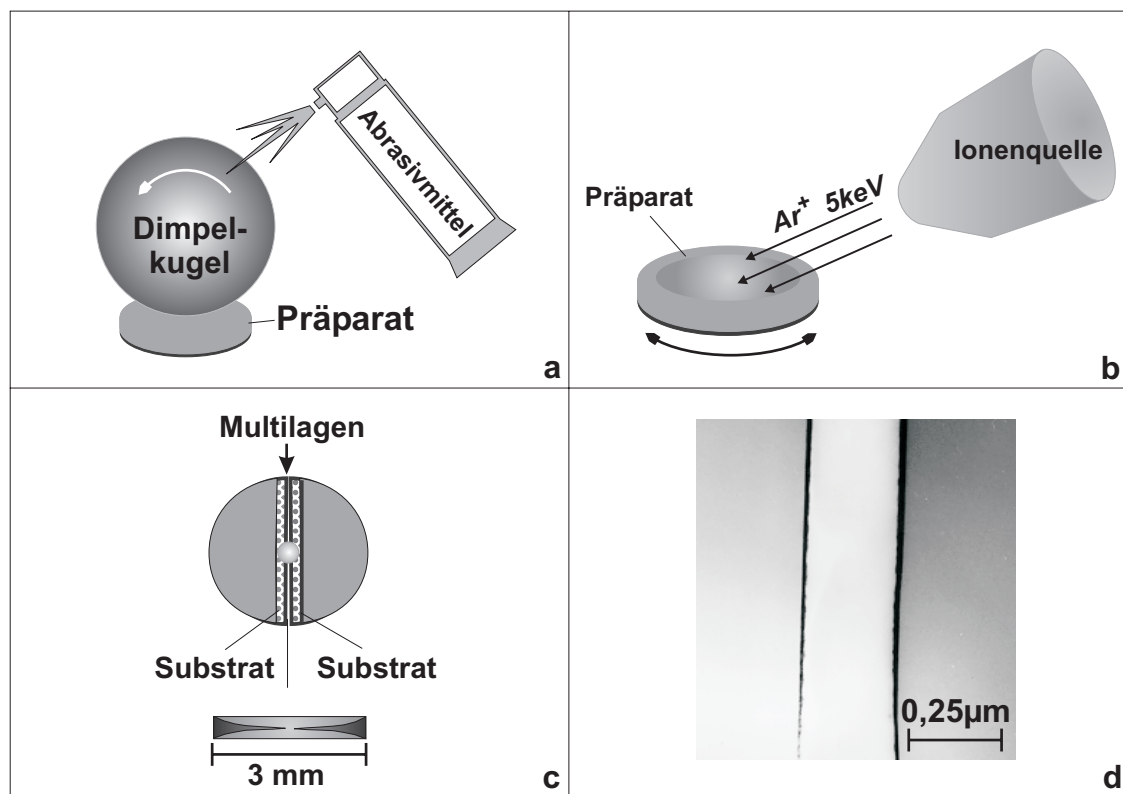


Bild 3.2: (Konventionelle) Ar^+ -Ionendünung: a) Dimpeln b) Dünnpzess mittels Ar^+ -Ionenbeschuss c) Skizze eines fertigen Präparats d) TEM-Hellfeld Übersichtsaufnahme eines Objekts

der Klebelinie eine Kalotte eingeschliffen (Abrasivmittel: Diamantsuspension Körnung 0,2-0,4 μm), bis die interessierende Probenstelle eine Enddicke von 5-10 μm erreicht. Diesen Schritt folgt nun die Ionendünnung.

Breitstrahl- Ar^+ -Ionenbeschuss: Die mechanisch bis auf 5-10 μm vorgedünnten Proben werden in einer Ionenabdünnanlage RES 010 (BAL-TEC) oder PIPS (GATAN) unter Anwendung von 3-5 kV, einem Einfallwinkel zwischen $3-7^\circ$, alternierend mit rotierendem Probenteller und oszillierendem Sektor von oben mit Ar^+ -Ionen beschossen. Nach der Hälfte der notwendigen Beschusszeit wird die Probe gewendet und der Beschuss fortgesetzt bis die interessierende Probenstelle elektronentransparent ist. Am Rand des entstehenden Loches ist die Probendicke 20-100 nm und ist damit für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen geeignet.

3.1.1.2 Querschnittspräparation mit fokussiertem Ionenbeschuss (FIB) mit Ga^+ -Ionen

Gegenüber dem seit 15 Jahren etablierten Verfahren des konventionellen TEM-Präparation hat sich in neuerer Zeit die Focussed Ion Beam (FIB) Methode durchgesetzt, wegen der zielgenauen Präparationstechnik und wegen der Verkürzung der Verarbeitungszeit.

Vorpräparation: Von dem Ausgangsmaterial in den Abmessungen 12 mm \times 12 mm \times 3 mm werden für die TEM-Proben aus dem mittleren Bereich Abschnitte von 2,4 mm Breite mit der Diamanttrennscheibensäge ISOMET (BUEHLER) abgetrennt. Von diesem Stück wird mit der Drahtsäge WS-22 (IBS) das schichttragende Stück mit einer Dicke von 0,7 mm abgeschnitten und dieses wiederum in einige Probestückchen mit einer Dicke von 0,5 mm zerteilt, so dass nun FIB-Rohlinge in den Abmessungen 2,4 mm \times 0,7 mm \times 0,5 mm vorliegen.

Damit die interessierende Schicht durch den Schleifprozess nicht beschädigt wird, werden die Rohlinge Schicht gegen Schicht mit einem Cyanacrylatkleber auf einem Glasträger fixiert und bis auf eine Enddicke von ca. 50 μm mit einer Diamantscheibe geschliffen und mit Diamantsuspensionen (6 μm , 3 μm , 1 μm) poliert. Die in den Abmessungen 2,4 mm \times 0,7 mm \times 0,05 mm vorliegenden FIB-Probestückchen werden auf halbierten Kupfer-Lochnetzen (schematische Darstellung in der Abb. 3.3 a)) mit Epoxidharz-Zweikomponentenkleber MBond 610 fixiert und eine Stunde bei 120°C ausgehärtet. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit werden beide Probenenden

mit Leit-C mit der Cu-Unterlage verbunden.

FIB-Präparation: Zur Herstellung geeigneter TEM-Querschnittspräparate wird ein Ionenmikroskop, das mit fokussierten Ga-Ionen arbeitet eingesetzt (FIB 200 xP, FEI). Dabei wird eine Ga-Flüssigmetallquelle verwendet, aus der mittels Feldemission einzelne Ga^+ -Ionen extrahiert und mit einer Hochspannung von 30 kV beschleunigt werden. Der Galliumstrahl kann bis auf ein Durchmesser von ≈ 8 nm bis 500 nm fokussiert werden. Durch die Fokussierung des Strahls wird eine Auflösung vergleichbar der eines Rasterelektronenmikroskopes erreicht und eine besonders gute Zielpräparation gewährleistet. Die mechanisch vorpräparierten Proben werden in einen speziellen Halter eingebaut und mit dem interessierenden Bereich (Oberfläche) senkrecht zum Strahl ins Gerät eingebaut. Während des Ionenbeschusses wird die Oberfläche der Probe durch gestreute Ionen beschädigt, eventuell zerstört. Deswegen wurde als erster Schritt durch ein Gasinjektionssystem auf einem Bereich von $20 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ eine $0,5 \mu\text{m}$ dicke Platinschicht abgeschieden, um den zu präparierenden Teil zu schützen.

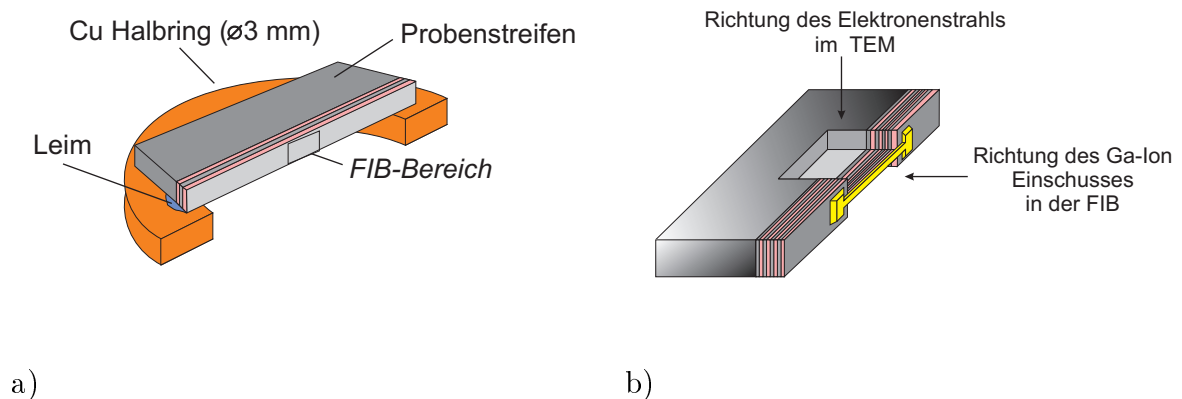


Bild 3.3: Probenpräparation mittels FIB: a.) Ausgangsprobe auf Cu-Halbring b.) Präpariertes Objekt

Daraufhin wird auf die beiden Seiten der abgeschiedenen Pt-Schicht Material mit dem maximalen Strahlstrom von 15 nA bei 30 kV Beschleunigungsspannung abgetragen, um eine maximale Abtragsrate zu erreichen. In den weiteren Schritten werden die Zielgebiete (die beiden Seiten des ausgewählten Bereichs) stufenweise mit immer kleineren Strahlströmen (1000 pA bis 70 pA) abgerastert, bis eine unter 100 nm dünne Lamelle entsteht. Um die Planparallelität der Probe zu sichern, wurde das Objekt jeweils um $2-3^\circ$ vom Strahl weggekippt. Die Skizze eines fertigen Pro-

bestückes wird in der Abbildung 3.3, eine Sekundärionen-Aufnahme eines fertigen Präparats wird in der Abbildung 3.4 dargestellt.

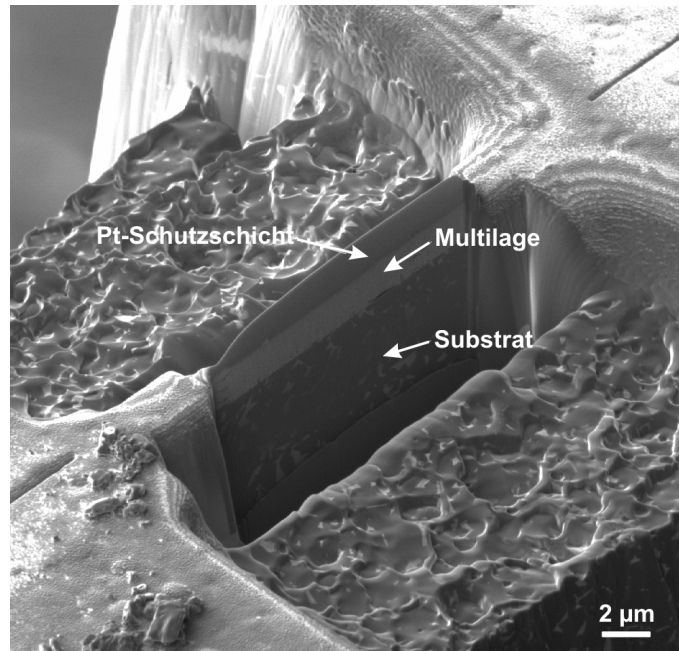


Bild 3.4: Abbildung eines FIB-Präparats durch ionenausgelösten Elektronen [32]

3.1.2 Konventionelle Abbildungsverfahren

Die TEM-Inspektion wurde mit zwei Geräten durchgeführt: mit den Philips CM20 FEG und Tecnai F30 ST Mikroskopen. Wichtige Gesichtspunkte der konventionellen transmissionselektronenmikroskopischen Abbildung sind das Auflösungsvermögen des Mikroskops und die Bildkontrastentstehung [53, 54]. Die Auflösung eines Mikroskopes wird durch den kleinsten Abstand zweier noch getrennt wahrnehmbarer punktförmiger Objekteinheiten definiert. Das Auflösungsvermögen wird bei einem Lichtmikroskop durch den Beugungsfehler begrenzt. Für den Radius des Beugungsscheibchen gilt:

$$\delta_B = \frac{0,6 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

Die numerische Apertur $n \cdot \sin \alpha$ (wobei α den halben Öffnungswinkel des Objektivs und n den Brechungsindex vor der Objektivlinse beschreibt) kann maximal einen Wert von ca. 1,4 erreichen, dadurch ist das Auflösungsvermögen von der Wellenlänge abhängig (für sichtbares Licht folgt eine Auflösungsgrenze von etwa $\lambda/2 \approx 200$ nm). Bei kürzeren Wellenlängen (z.B. für Elektronen bei 200 kV Beschleunigungsspannung ergibt sich $\lambda_{\text{Elektronenwellen}} \approx 0,025 \text{ \AA}$) ist ein besseres Auflösungsvermögen erreichbar. (Allerdings ist im TEM die numerische Apertur nur von der Größenordnung 10^{-2} . Daraus resultiert eine Auflösungsgrenze von $\approx 0,1 \dots 0,2$ nm)

Der Bildkontrast ermöglicht die Unterscheidung verschiedener Probenbereiche im Elektronenmikroskop.

Kontraste:

1. Streuabsorptionskontrast (oder Massendickekontrast): entsteht durch die Abbildung von Objektbereichen mit unterschiedlicher Dicke und/oder verschiedener Ordnungszahl. Beim Durchstrahlen eines Objekts werden die Elektronen des Primärstrahls durch Wechselwirkungen mit den Objektatomen gestreut. Der Ablenkwinkel hängt von der Kernladungszahl und der Anzahl der passierten Atome (Massendicke) ab. Durch eine Aperturblende in der bildseitigen Brennebene des Objektivs werden die in größere Winkel gestreuten Elektronen von der Abbildung ausgeschlossen. Ist z.B. die Massendicke an einer Stelle eines Präparats größer als die Umgebung, so werden die Elektronen, die diese Stelle durchdringen, stärker gestreut als die Elektronen, die den umliegenden Bereich durchstrahlen. Die stärker gestreuten Elektronen werden durch die Aperturblende absorbiert, die für die starke Ablenkung verantwortliche Objektstelle erscheint im elektronenmikroskopischen Bild dunkler als ihre Umge-

bung (s. Abbildung 3.5a, bzw. 3.6a). Die Größe der Aperturblende bestimmt die Stärke dieses "Streuabsorptionskontrastes", deshalb wird diese Blende auch als Kontrastblende bezeichnet. Verschiebt man die Blende so, dass nicht der ungestreute Strahl, sondern die stärker gestreuten Elektronen zur Abbildung genutzt werden, erscheinen alle wenig streuenden Objektbereiche dunkel und die stärker streuenden hell. Dieses Abbildungsverfahren heißt Dunkelfeldabbildung (siehe Abbildung 3.5b, bzw. 3.6b).

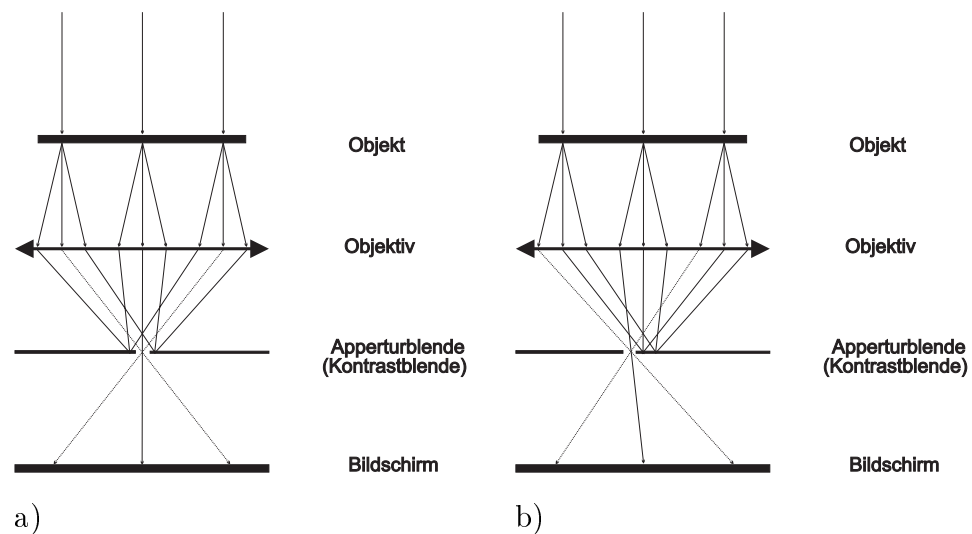


Bild 3.5: Strahlengang in Objektivnähe bei: a.) Hellfeldabbildung b.) Dunkelfeldabbildung

2. Beugungskontrast: ermöglicht bei kristallinen Objekten die Unterscheidung der Kristallite (z.B. Korngrößenbestimmung). Die Intensität der Streuung wird neben der Kernladungszahl auch von der Orientierung des Kristallgitters zum Elektronenstrahl beeinflusst. Kristalline Bereiche, die die Bragg-Bedingungen erfüllen, streuen besonders stark, dadurch werden diese Bereiche im Elektronenmikroskop dunkel abgebildet.
3. Phasenkontrast: maßgeblich bei High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). Die Kontrastentstehung lässt sich mit dem Wellencharakter des Elektrons erklären. Bei der Durchstrahlung eines Objektes erfährt die Elektronenwelle aufgrund des inneren Objektpotentials eine Phasenverschiebung, die bei Verstärkung auf Werte um π und Überlagerung mit der ursprünglichen Welle einen sichtbaren Kontrast generiert. Das Interferenzbild wird aufgezeichnet, wobei die Phaseninformation verloren geht, da in dem

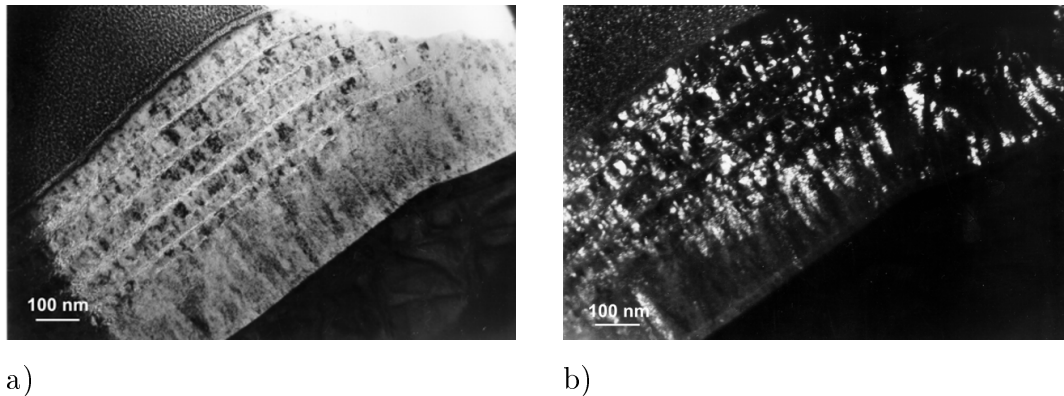


Bild 3.6: TEM-Aufnahmen in: a.) Hellfeldabbildung b.) Dunkelfeldabbildung

Bild nur die Intensitäten festgehalten werden. Diese Bilder werden über einen Vergleich mit computer-simulierten Bilder ausgewertet.

3.1.3 Scanning TEM (STEM)

Unterschiedlich zur konventionellen TEM-Abbildung, wo ein statisches Bild erzeugt wird, wird das Objekt im Scanning TEM-Modus durch die Elektronensonde zeilenweise abgerastert. Es werden nicht die an der Oberfläche ausgelösten Sekundärelektronen detektiert (wie in SEM), sondern der durch das Präparat durchge-

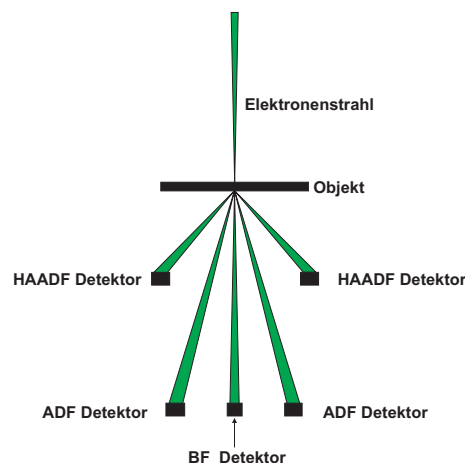


Bild 3.7: Schematische Darstellung der angewendeten Detektoren zur Erfassung von STEM-Bilder.

hende Elektronenstrahl, der sowohl ungestreute als auch gestreute Elektronen enthält. Die transmittierten Elektronen werden dann mit verschiedenen Detektoren (Brightfield, Hellfeld (BF); Darkfield, Dunkelfeld (DF) oder High-Angle Annular

Dark Field (HAADF), (Anordnung der Detektoren schematisch in der Abbildung 3.7 dargestellt) punktwise erfasst und damit die Intensität einer Bildröhre aussteuert. Die BF-Detektoren sind 'on-axis' positioniert und erfassen den direkten Elektronenstrahl, bzw. die unter $\theta < 10$ mrad gebeugten Elektronen. Für die Dunkelfeld-Abbildung benutzten Detektoren erfassen den Anteil des Strahls, der zwischen $\theta \approx 10$ -50 mrad gebeugt ist. Die HAADF-Detektoren werden für die Abbildung der in größeren Raumwinkeln gestreuten Elektronen benutzt ($\theta > 50$ mrad). Die in dem Kapitel 4 vorgestellten Abbildungen wurden zum größten Teil durch STEM-HAADF aufgenommen, da zur analytischen Auswertung durch EELS der STEM-Modus benutzt wird. Die Abbildung durch HAADF-Detektoren wird in der Literatur auch als Z-Kontrast-Abbildung genannt, da die Elektronenstreuung bei großen Raumwinkeln von der Rutherford-Streuung dominiert wird (beschrieben in der Formel unten) und der differentielle Wirkungsquerschnitt σ von Z^2 abhängig ist [54–57]. Das bedeutet für HAADF-Bilder, dass Materialien von höheren Ordnungszahlen heller, Materialien von niedrigeren Z dunkel erscheinen. Die Abhängigkeit des Kontrastes von der Ordnungszahl ist durch der Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts σ von der Ordnungszahl Z gegeben:

$$\sigma_{(\beta)} = \frac{\left[Z\lambda \left(\frac{a_0}{Z^{0,33}} \right) \left(1 + \frac{E_0}{mc^2} \right) \right]^2}{\pi a_0^2 \left(1 + \left(\frac{\beta}{\theta_0} \right)^2 \right)},$$

wo a_0 der Bohrsche Radius, m die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, E_0 die Primärenergie, λ die inelastische freie Weglänge, β der durch die Blende maximal zulässige Streuwinkel, θ_0 der Grenzwinkel, ab dem die Abschirmung des Kerns durch die Elektronenhülle vernachlässigt werden kann, ist.

3.1.4 Elektronenbeugung

Ziel dieser Methode ist die Bestimmung kristallographischer Phasen bei hoher lateraler Auflösung. Beugungsbilder sind Interferenzmuster der Elektronenwellen, die die Anordnung der Atome im Kristallgitter widerspiegeln. Beugungsbilder werden von dem Verhältnis aus der Größe des erfassten Probenbereiches und der Kristallitgröße (Anzahl der zum Beugungsbild beitragenden Kristalle) und von der kristallografischen Struktur des Objektes beeinflusst. Ist die Anzahl der beitragenden Kristallite groß ($\gg 10$) und sind alle Kristallorientierungen statistisch verteilt, entstehen Ringdiagramme mit in sich geschlossenen Ringen (3.8a). Bei der Erfassung eines einzelnen Kristalls entsteht ein Punktdiagramm.

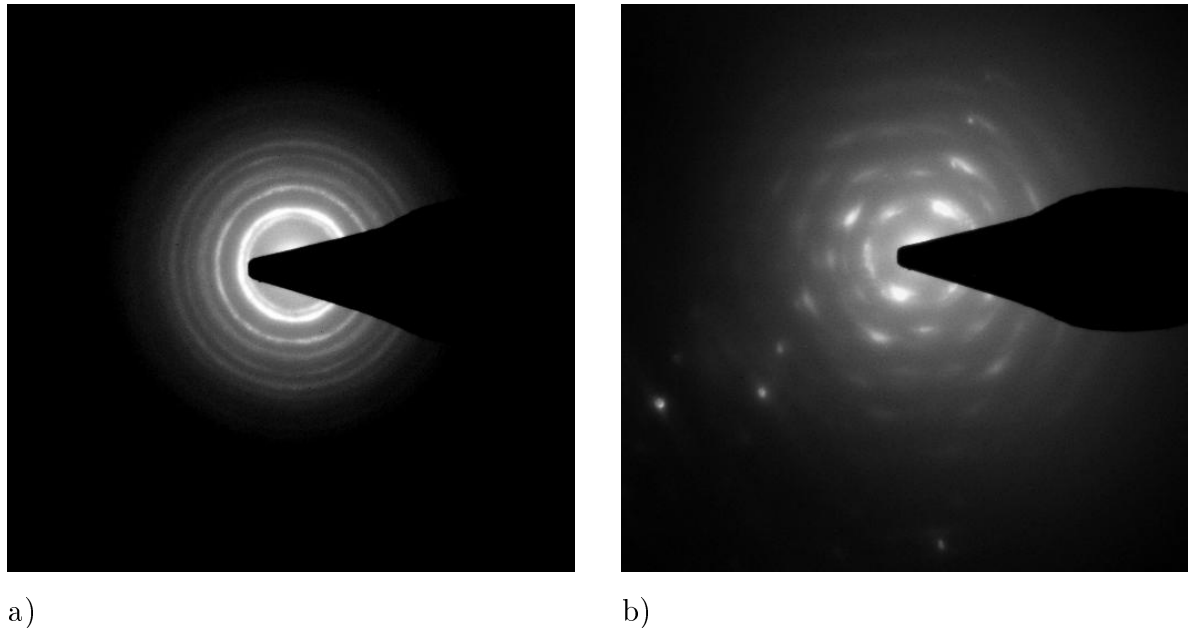


Bild 3.8: Beugungsbilder eines TiC-TiN Objektes: a.) viele Kristallite b.) wenige Kristallite

3.2 Analytik im Transmissionselektronenmikroskop

Seit den Anfängen der Elektronenmikroskopie besteht der Wunsch, die morphologischen Aussagen der elektronenmikroskopischen Abbildung durch Informationen über die chemische

Zusammensetzung einer beobachteten Probe zu ergänzen und so die Bildinterpretation durch analytische Meßergebnisse zu unterstützen. Die analytische Transmissionselektronenmikroskopie zielt neben der Abbildung des Gefüges, der Bestimmung von kristallinen Strukturen (mittels Elektronenbeugung) und Defekten auf die Bestimmung des chemischen Aufbaus, wobei gegenüber anderen Volumenmethoden die beste laterale Auflösung erzielt wird.

3.2.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Bei der Wechselwirkung von beschleunigten Elektronen mit den Atomen eines Objektes kann ein Elektron des Objektatoms mit kernnaheem Niveau angeregt und dadurch auf einen freien Platz in der Nähe der Fermi-Grenze gehoben oder als ungebundenes Elektron freigesetzt werden. Der dazu benötigte Energiebetrag wird dem Primärelektron entzogen und lässt sich als charakteristischer Energieverlust detektieren. Durch Wiederauffüllung des kernnahen Niveaus wird Energie freige-

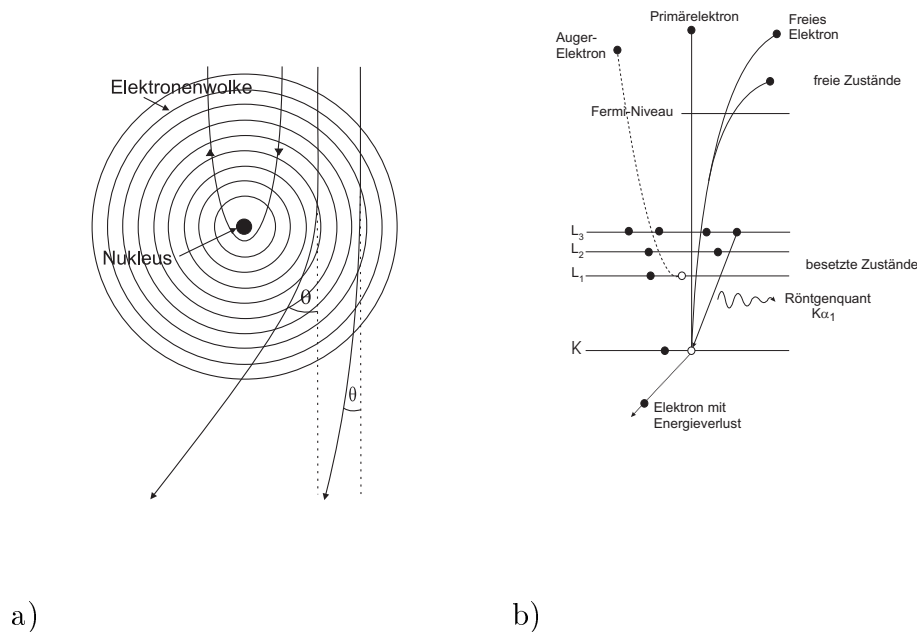


Bild 3.9: Elementarprozess der Wechselwirkung zwischen Primärelektron und a.) Atom mit Primärelektron b.) Elektronenschale eines Festkörperlators

setzt, die in Form eines Röntgenquants emittiert oder als Auger-Elektron übertragen wird. Die Röntgenstrahlung wird nach der Schale benannt, die ionisiert worden ist, das auffüllende Niveau liefert die Indizierung. Die in der Abbildung 3.9 gezeigte $K_{\alpha 1}$ Strahlung ist der intensitätsreichste gegenüber anderen möglichen Elementarprozessen (K-, L-Serie usw.). Die Röntgenquanten müssen vom Detektor hinsichtlich ihrer Sorte bewertet werden. In der Elektronenstrahlmikroanalyse werden zwei verschiedene Detektoren angewendet: Kristallspektrometer für die wellenlängendispersive Methode (WDXS) und der energieempfindliche Festkörperdetektor für die energiedispersive Methode (EDXS). Zur Verwendung in einem ATEM ist wegen der kurzen Aufnahmezeiten der Festkörperdetektor der geeignetste. Als Detektormaterial dient Li-gedriftetes Silizium oder Germanium, in dem jedes Röntgenquant in Elektron-Loch-Paare umgewandelt wird. Die Ladungen werden durch ein anliegendes elektrisches Feld gesammelt und so ein Impuls ausgelöst. Die gesammelte Ladung (d.h. die Impulshöhe) ist proportional zur Energie des Röntgenquants, die Impulsanzahl proportional zur Intensität. Das EDX-Spektrum gibt also die Impulsanzahl als Funktion der Energie wieder. Aus dem Bremsstrahlungsskontinuum heben sich die charakteristischen Röntgenstrahlen der Objektatome als Peaks heraus.

Die Elementskala reicht von $Z=5$ (Bor) bis $Z=92$ (Uran), die übliche Energieauflösung 130-140 eV im allgemeinen zur sicheren Elementtrennung. In der Abbildung 3.10 sind zwei Spektren einer TiC-Al₂O₃ Multischichtlage dargestellt. Die Spektren sind für eine sichere Elementidentifizierung gut geeignet

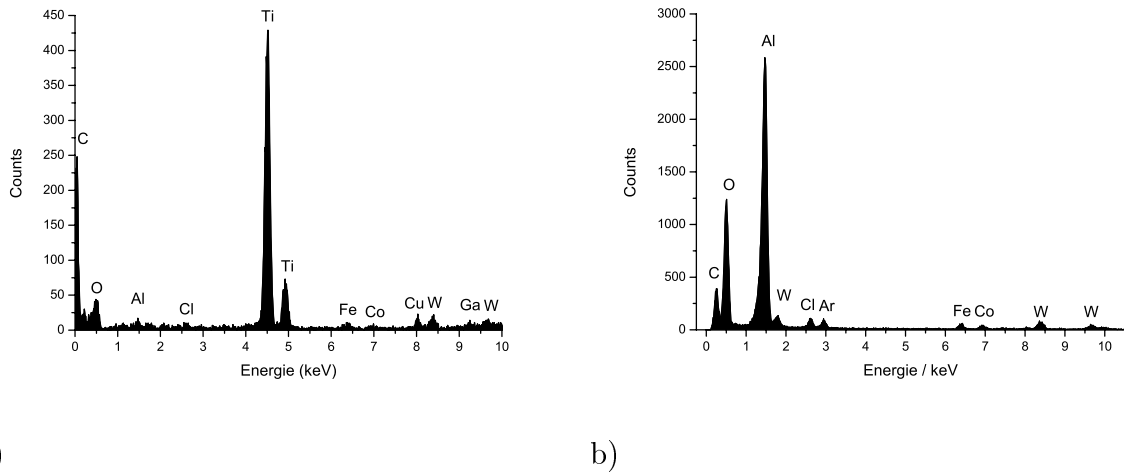


Bild 3.10: EDX-Spektrum von a.) TiC b.) Al₂O₃

3.2.2 Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)

In vieler Hinsicht vorteilhafter ist die Methode EELS, die allein durch die überlegene Energieauflösung von ungefähr 1 eV weitere analytische Möglichkeiten bietet. Der qualitative und quantitative Elementnachweis gelingt über Lage und Intensität der charakteristischen Energieverlustkanten, die bei Erreichen der Bindungsenergie eines Elektronenzustandes das mehr oder weniger sprunghafte Ansteigen des inelastischen Streuquerschnitts anzeigen. In Bezug auf Nachweisempfindlichkeit ist die EELS besonders für leichte Elemente von Vorteil [24]. Das Resultat der Elektron-Probe Wechselwirkung ist aus der Sicht des Elektrons in zwei verschiedene Prozeduren aufzuteilen. Das Elektron wird entweder elastisch oder inelastisch an den Atomen der Probe gestreut. Elastische Streuung bedeutet, dass das Elektron keinen Energieverlust erleidet, nur einen Richtungswechsel, und infolgedessen eine Impulsänderung. Inelastische Streuung ist vor allem eine Elektron-Elektron Wechselwirkung, was sowohl einen Energieverlustprozess, als auch einen Impulswechsel nach sich zieht. Die erstrebenswerte Einfachstreuung bedeutet, dass das Elektron höchstens einmal gestreut wird, während es die Probe passiert, Vielfachstreuung bedeutet mehrere Wechselwirkungen. Da in der Praxis die Proben dicker sind, als

die mittlere freie Weglänge der Elektronen für inelastische Streuung, registriert man meistens Energiverlustspektren, aus denen die unerwünschten Effekte der Vielfachstreuung zu entfernen sind.

Grundlage der Methode ist der klassische Streuvorgang: ein Strahlelektron der Primärenergie E_0 überträgt beim Durchlaufen des Objekts Energie vom Betrag E als auch Impuls und wird dabei um den Winkel Θ abgelenkt. Die Wahrscheinlichkeit dafür wird durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt ausgedrückt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \sim \frac{f(E, \Theta)}{\Theta^2 + \Theta_E^2}$$

($d\omega$ Raumwinkelintervall), mit dem charakteristischen Streuwinkel

$$\Theta_E = \frac{E}{2E_0}$$

Die Funktion $f(E, \Theta)$ läßt sich näherungsweise durch ein Produkt darstellen:

$$f(E, \Theta) \approx f_1(E) \cdot f_2(\Theta)$$

Hier ist die Funktion f_2 bis zu einem Grenzwinkel $\Theta_g = \sqrt{2\Theta_E}$ nahezu konstant, darüber ungefähr gleich null. Der Faktor $(\Theta^2 + \Theta_E^2)^{-1}$ enthält die Aussage, dass die unelastische Streuung im wesentlichen nach vorn erfolgt. Im Elektronenmikroskop wird durch die Aperturblende hinter dem Objekt der maximale Streuwinkel $\Theta_{max} = \beta$ festgelegt, und es werden alle durch die Blende gelangenden Elektronen (alle Streuwinkel zwischen 0 und Θ_{max}) für die Abbildung benutzt. Im Energiespektrum (oder eine Energieverteilung) ist die Anzahl der abbildenden Elektronen pro Energieintervall dN/dE aufgetragen in Abhängigkeit vom Energieverlust E . Die Elektronenzahl pro Energieintervall ist proportional zur Anzahl M der wirksamen Objektatome und zur Streuwahrscheinlichkeit $d\sigma/dE$, die durch Integration über den zugelassenen Streuwinkelbereich ergibt:

$$\frac{dN}{dE} \sim M \cdot \frac{d\sigma}{dE}$$

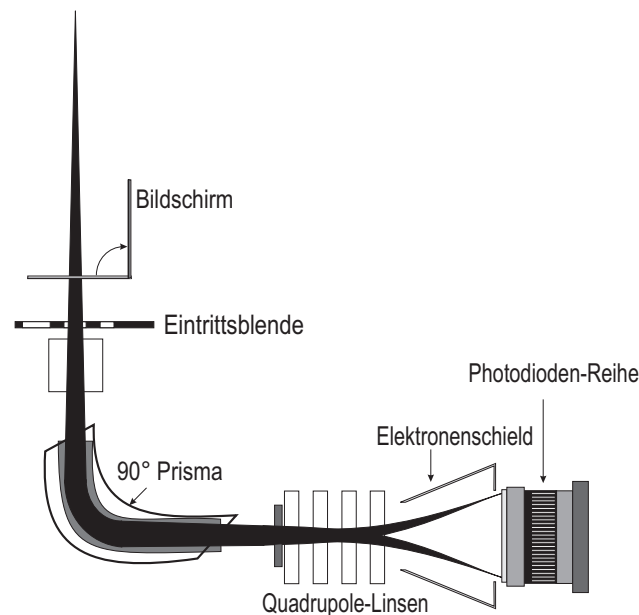


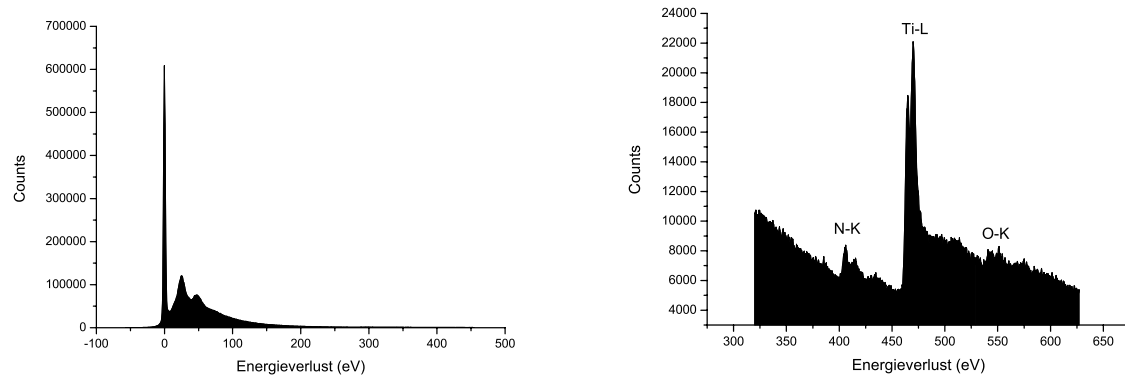
Bild 3.11: Skizze der Anordnung des parallelen (PEELS) Aufnahmeverfahrens

Instrumentelle Voraussetzung für die EELS-Analysen ist ein Spektrometer zur Messung der Energie der Primärelektronen nach deren Durchgang durch das Objekt. Der Elektronenstrahl passiert fein fokussiert die Eingangsapertur, wird in einem magnetischen Prisma abgelenkt, wobei die Ablenkung von der Geschwindigkeit v der Elektronen, von der Elementarladung e und von der magnetischen Induktion B abhängt (Lorentz-Kraft: $\vec{F} = -e \vec{v} \times \vec{B}$). Die Ablenkung ist umso größer, je kleiner ihre Energie ist. Hinter dem Magnetfeld befindet sich eine elektronenempfindliche CCD-Zeile (charge-coupled devices), die die Intensität ortsabhängig aufzeichnet und einen größeren Energiebereich gleichzeitig erfassen kann (parallel recording EELS), schematisch in der Abbildung 3.11 dargestellt.

3.2.2.1 Das Energieverlustspektrum

Das Elektronenenergieverlust-Spektrum ist in drei Regionen aufzuteilen: den sogenannten "Zero-Loss Peak", eine Region mit Energieverlusten bis 50 eV und den Bereich mit Energieverlusten über 50 eV, den hochenergetischen Teil.

3.2.2.1.1 Der "Zero-Loss Peak" ist der überragende Teil eines jeden Energieverlustspektrums, weil 99% der Elektronen bei der "Reise" durch die Probe überhaupt keinen Verlust an Energie erleiden. Die Bezeichnung Null-Verlust beibehal-



a)

b)

Bild 3.12: a) Zero-Loss-Peak mit Niederverlustbereich b) Energieverlust-Bereich von 300-650 eV mit dem N-K, Ti-L und O-K Peaks

tend ist zu erwähnen, dass der "Zero-Loss Peak" neben den Elektronen, die keinen Energieverlust haben, auch die beinhaltet, die einen Verlust von einigen Zentel-eV haben. Bei der Energieauflösung von $\approx 0.1\text{-}0.3$ eV des Spektrometers kann dies nicht unterschieden werden. In diesem Bereich befinden sich auch Energieverluste unter 1 eV, die durch Wechselwirkung mit dem Gitter zustandekommen (Phononen). Zweitens besitzen die Primärelektronen eine endliche Energiebreite, dass heißt, der Zero-Loss-Peak hat eine endliche Energiebreite. In der Abbildung 3.12 sehen wir ein Spektrum.

3.2.2.1.2 Der Niederverlustbereich des Spektrums zwischen 0 und ~ 50 eV enthält in der Regel mehr als 90% aller unelastisch gestreuten Elektronen. Dieser Bereich der Energieverluste stammt von den Wechselwirkungen mit äußeren Niveaus bzw. mit dem Leitungs- und Valenzband. Bei etwa 5-25 eV hebt sich ein breites Maximum heraus, das durch Anregung kollektiver Schwingungen des Elektronenplasmas zustandekommt. Die Oszillationen sind schnell gedämpft mit einer typischen Lebensdauer von 10^{-15}s und sind auf einem Bereich von < 10 nm lokalisiert. Ein Plasmonen-Peak ist die zweitdominante Erscheinung nach dem ZL-Peak in einem EEL-Spektrum. Die Plasmonenenergie hängt von der Dichte der quasi-freien (leicht gebundenen) Elektronen ab und liegt für viele Elemente bei nahezu dem gleichen Wert. Der Plasmonenverlust ist genau deswegen für die Elementanalyse schlecht geeignet. Der Energieverlust des Strahl-Elektrons E_p beim Generieren

| Prozess | Energieverlust(eV) | θ_E (mrad) |
|-------------------|--------------------|-------------------|
| Phononen | $\sim 0,02$ | 5-15 |
| Bandübergänge | 5-25 | 5-10 |
| Plasmonen | $\sim 5-25$ | $< 0,1$ |
| Ionisationskanten | $\sim 30-1000$ | 1-5 |

Tabelle 3.1: Tabelle der charakteristischen Energieverluste und Streuwinkel der verschiedenen Spektralbereiche

einer Schwingung von ω_p ist:

$$E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p = \frac{h}{2\pi} \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)$$

wo h die Plancksche-Konstante ist; e und m sind Ladung und Masse des Elektrons, ϵ_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums und n die Dichte der freien Elektronen. Typische Werte von E_p sind im Bereich von 5-25 eV, wie in der Tabelle 3.1 gezeigt wird.

Intrabandübergänge sind Wechselwirkungen, bei denen ein Elektron aus der Elektronenschale eines Atoms nach Anregung durch ein Primärelektron seine orbitale Position wechselt (z.B. auf einer Bahn mit höherer Quantenzahl). Die Energieverluste, die sich aus solch einer Wechselwirkung folgen, liegen bei etwa 25 eV. Die Benutzung des Niederverlustbereiches zur Phasenidentifikation ist zur Zeit nur anhand von sogenannten "fingerprints" möglich. (fingerprint=Spektren von verschiedenen Elementen und/oder Phasen sind bekannt, und die gemessenen Spektren werden mit ihnen verglichen). Eine Sammlung solcher "fingerprints" bietet der EELS-Atlas von Ahn und Krivanek [71].

3.2.2.1.3 Der Hoch-Energieverlust-Bereich ist der für die Mikroanalyse interessante Bereich der Verteilungskurve von etwa 100 bis 1000 eV, in dem die Anregungsenergien von kernnahen Elektronenniveaus liegen. Wenn ein Primärelektron genügend Energie dem Elektronen des inneren Kernniveaus übergeben kann, und dadurch ein Elektron aus der günstigeren Energielage entfernt wird, ist das Atom ionisiert. Der Elementvorgang ist das gleiche, der bei der Röntgenemission schon geschildert wurde. Der Energieverlust entspricht der Anhebung eines inneren Elektrons auf einen freien Platz oberhalb der Fermi-Grenze. Das in der Abbildung 3.12 b) dargestellte EEL-Spektrum beinhaltet drei von den vier Komponenten des

untersuchten Schichtsystems, nämlich Titan (L-Kante), Stickstoff (K-Kante) und Sauerstoff (K-Kante). Das Signal der vierten Komponente, des Aluminiums liegt außerhalb des hier dargestellten Spektralbereiches.

3.2.2.2 EELS-Untersuchungen mittels Punkt-, Linien- und Mappingverfahren

Die Informationen zur Schichtzusammensetzung wurden vorwiegend aus EELS-Messungen abgeleitet. Es wurden folgende Untersuchungsmethoden benutzt: Punktmessungen an ausgewählten Bereichen der Schichtsysteme, Aufnahme von einer Spektrenserie entlang einer Linie (Linien-scans) und Flächenuntersuchungen (Mappings) [72]. In der Abbildung 3.13 werden die Methoden dargestellt. Die Abbildung zeigt einen ausgewählten Bereich einer zu untersuchenden Probestelle. An den mit farbigen Punkten gekennzeichneten Stellen wurden Einzelverlustspektren mit einer Registrierzeit von etwa 2-3 s aufgezeichnet. Die zugehörigen Spektren befinden sich in den entsprechenden Farben in den Abbildungen 3.14 a) und b). (Die in der Abbildung eingezeichnete Linie dient zur Illustrierung eines Linien-scans.)

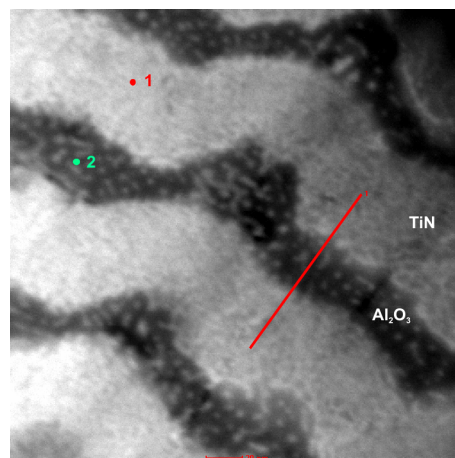


Bild 3.13: STEM-HAADF-Aufnahme einer untersuchenden Probenstelle mit eingezeichneter Linie und die Stelle der Punktuntersuchungen

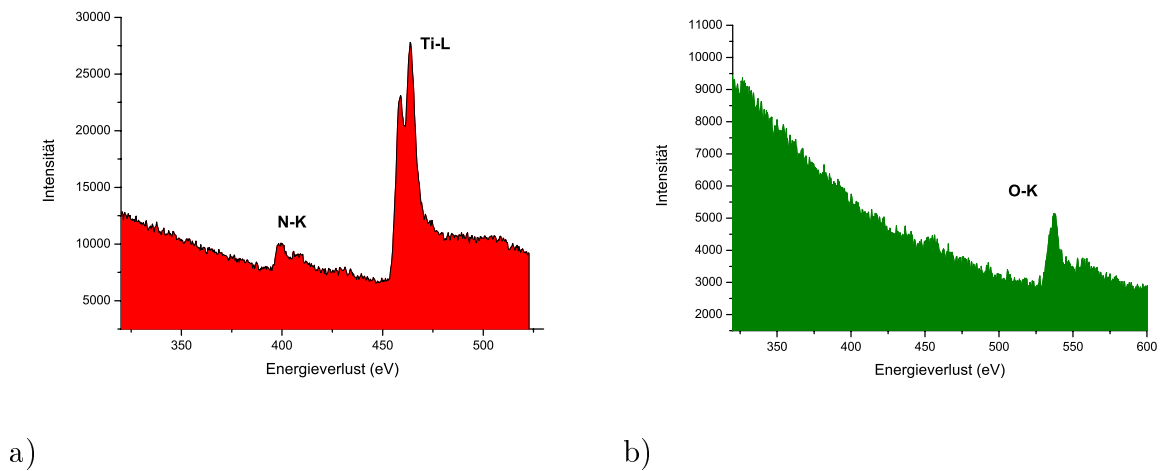


Bild 3.14: a) EEL-Spektrum mit Energieverluste des Ti und N b) Energieverlust-Bereich mit dem O-K Peak

Das Spektrum von der TiN-Schicht zeigt sowohl einen für Stickstoff (N-K) charakteristischen Verlust als auch einen, der für Ti charakteristisch (Ti-L) ist. Der ausgewählte Bereich des Spektrums auf der Al_2O_3 -Schicht zeigt einen Verlust (O-K), der die Anwesenheit der Sauerstoff erkennen lässt. Der charakteristische Energieverlust des Aluminiums liegt außerhalb des dargestellten Bereiches von $\Delta E \approx 300\text{--}600$ eV, nämlich bei 73 eV (Al-L) oder bei 1500 eV (Al-K). Die Registrierung des Al-Spektrums zieht Schwierigkeiten nach sich, weil am Anfang des Spektralbereiches, bei 73 eV ein hoher Untergrund dominiert und deswegen die Kante im Spektrum schwer detektierbar ist. Am anderen Ende des Spektralbereiches, bei sehr hohen Energieverlusten ist die Intensität sehr gering; um in diesem Bereich eine Kante zu registrieren, benötigt man sehr lange Aufnahmezeiten. Die lange Aufnahmezeiten sind aber ungünstig, in erster Linie wegen der unvermeidbaren Probendrift und der Kohlenwasserstoffkontamination. Am günstigsten sind solche Proben, wo die charakteristische Energieverluste nebeneinander, bei Werten unterhalb von 800 eV liegen, wie z.B. Titan, Stickstoff und Sauerstoff. Es wurden Spektren in den Grenzbereichen der zwei Schichten TiN und Al_2O_3 aufgenommen (s. Abb. 4.3). Es fällt auf, dass die Sauerstoffkante im Al_2O_3 -Bereich eine andere Form hat als die Kante an der Grenzschicht (interface). Im Spektrum vom Interface-Bereich erkennt man deutlich zwei Maxima, im Gegensatz zu dem in Al_2O_3 detektierten. Diese Feinstruktur der Kanten (ELNES) enthält Informationen über die Bindung und die elektronische Struktur des untersuchten Festkörpers. Mit der Fingerprint-Methode wurde festgestellt, dass der Sauerstoff in dem Bereich der Grenzschichten nicht an

das Aluminium, sondern an das Titan gebunden ist. Es liegt also nicht nur Al_2O_3 vor, sondern auch TiO_2 .

Derartige Messungen können nicht nur an einem Punkt, sondern auch längst einer Linie oder auf einer Fläche erfolgen. Durch die sehr gute laterale Auflösung des STEMs ist es möglich, die Elektronensonde an einem bestimmten Punkt zu setzen und dort elektronenspektroskopische Messungen durchzuführen. Von besonderem Aussagewert sind Spektren, die pixelweise entlang einer Linie aufgenommen worden sind, da die eine Aussage über die genaue Elementverteilung der Komponenten enthalten [73].

Die in der Abbildung 3.13 eingezeichnete Linie läuft über eine Al_2O_3 -Schicht und zwei halbe TiN-Schichten. Dieser Schichtaufbau spiegelt sich in den zugehörigen Spektren in der Abbildung 3.15 wider. Dort erkennt man die Maxima, die durch die Ti-L Verlustkante hervorgerufen werden und dazwischen die O-K-Verlustkante. Durch die dreidimensionale Darstellung schafft man sich einen schnellen Überblick über die Verteilung der Elemente (z. B. an den Grenzflächen).

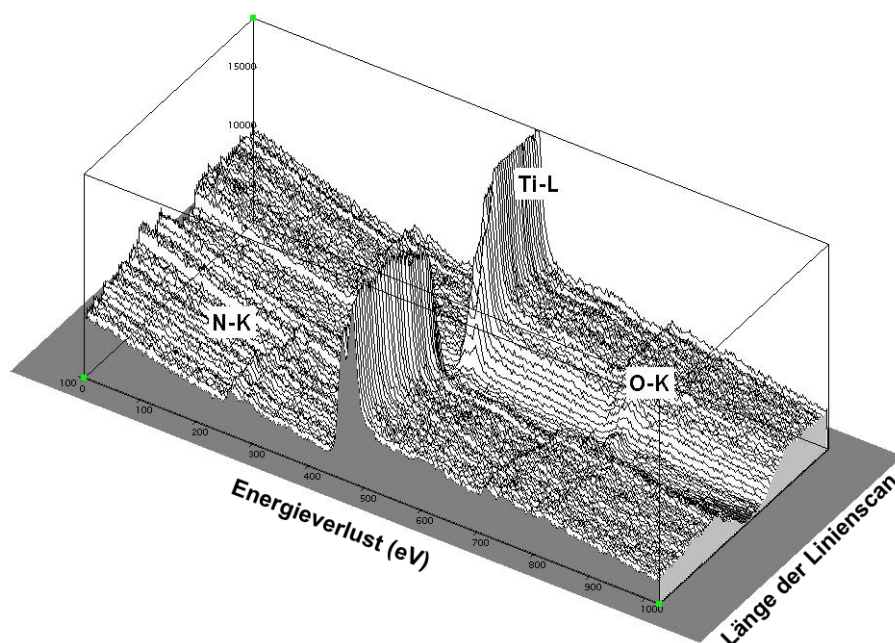


Bild 3.15: Dreidimensionale Darstellung einer EELS-Spektrenreihe, aufgenommen entlang einer Linie

3.2.3 Energiegefilterte Abbildung (EFTEM)

Wird das Objekt durch die Elektronensonde nicht nur entlang einer Linie, sondern flächenhaft abgerastert, so lassen sich aus den elementspezifischen Signalanteilen des Verlustspektrums laterale Verteilungsbilder zusammensetzen. Allerdings erfordert die pixelweise Registrierung solcher Bilder lange Aufnahmezeit (für 128 x 128 Pixel mit 0,5 s Registrierzeit pro Spektrum bereits über 2 Stunden), während der das Objekt nicht stabil bleibt. Sowohl Driftbewegungen als auch aufwachsende Kohlenwasserstoff-Kontaminationsschichten verschlechtern die Bildqualität drastisch. Kürzere Aufnahmezeiten könnten nur unter Verzicht auf laterale Auflösung (weniger Pixel, größere Strahlintensität) erkaufte werden. Eine Lösung verheißt die Anwendung eines abbildenden Energiefilters. Damit können hochaufgelöste Verteilungsbilder im Ruhebildmodus erzeugt werden. Diese Methode wird als EFTEM (energiegefilterte Abbildung) oder ESI (Energy Selected Imaging) genannt. Die Abbildung 3.16 zeigt das Vorgehen schematisch. Aus dem EEL-Spektrum werden die Elektronen

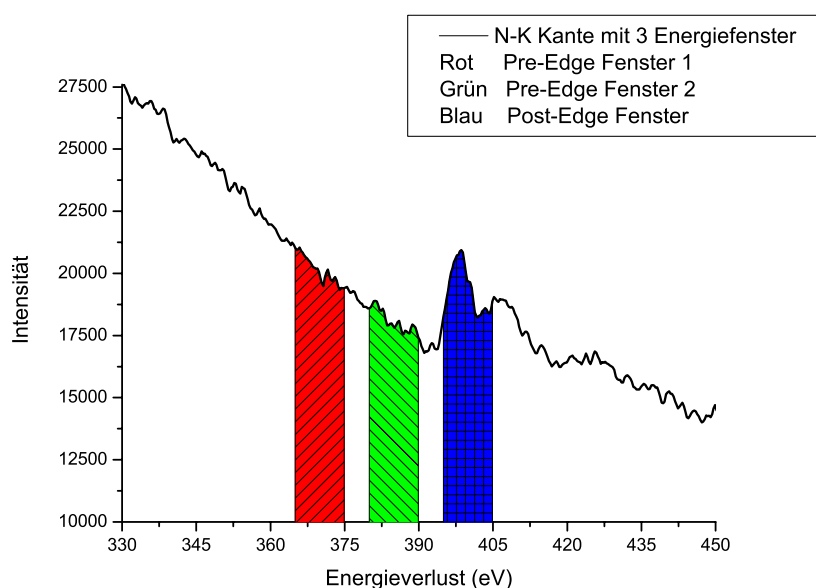
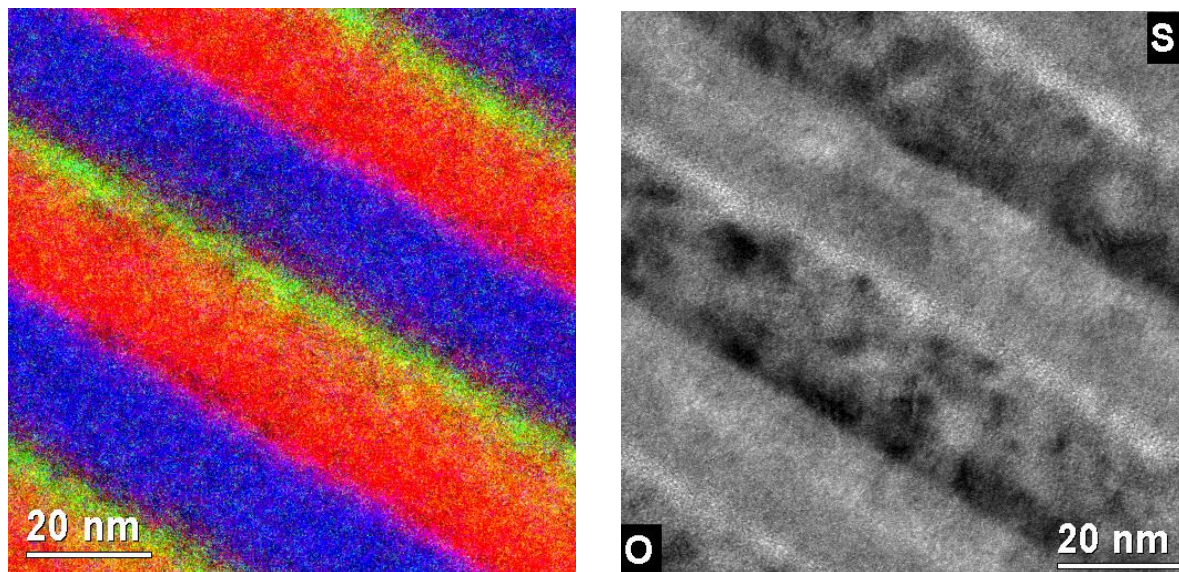


Bild 3.16: EEL-Spektrum mit den drei Energiefenster; rot und grün: pre-Edge Untergrundfenster; blau: post-Edge Signalfenster

ausgewählt, die einen bestimmten Energiebetrag verloren haben. Das geschieht folgendermaßen: es werden in dem Spektrum drei Energiefenster (zwei pre-edge (vor der Kante) und ein post-edge (nach der Kante) Fenster) mit der gleichen Breite ge-

setzt. Von den Energiefenstern ausgelesenen Elektronen wird je ein Bild generiert. Aus den zwei Bildern vor der Kante wird anhand des Potenzgesetzes $I(E) = AE^{-r}$ der Untergrundanteil des Signals an der Stelle E_{post} extrapoliert. Dieser Untergrund wird dann vor dem Gesamtsignal an der interessierende Stelle abgezogen, dadurch ergibt sich das elementspezifische Signal. Die Aufnahmezeit für ein Bild beträgt nur etwa 1 Minute, eine Driftkorrektur lässt sich einfach implementieren. Mit dieser Möglichkeit können jetzt Fremdelementeinschlüsse und Diffusionszonen qualitativ bildmäßig auf direktem Wege erfasst werden (s. Abb.3.17).



a)

b)

Bild 3.17: a) RGB-Falschfarbenmischbild, zusammengesetzt aus drei energiegefilterten Aufnahmen von Ti, N und O an derselben Stelle; Farben: rot=Ti, grün=N, blau=O b) Ungefilterte Aufnahme; O= Oberflächenseite, S=Subtratseite

3.3 Härtemessung

Als Härte ist der Widerstand eines Festkörpers gegen das Eindringen eines Prüfkörpers definiert. Der Meßwert der Härteprüfung ist abhängig vom Prüfverfahren. In dieser Arbeit wurde das Härtemessverfahren mittels mehrfacher Belastung und Entlastung angewendet. Die Ermittlung der Härte wurde in einem AFM Dimension 3000 (Veeco Instruments) mit einem Triboscope Nanohärteprüfer (Hysitron Inc.) mit einem Berkovich-Indenter (3-seitige Diamant-Pyramide) als Aufsatz durchge-

führt. Die Messparameter des Systems lagen bei $1\mu\text{N}$ Kraftauflösung und $0,5\text{ nm}$ "Wegauflösung" in der Z-Richtung zur Kontrolle der Eindringtiefe. Trotz sorgfältiger Schichtherstellungsprozedur kommen aber sehr unterschiedliche Schichtoberflächen zustande, was auch durch AFM-Topographiemessungen bestätigt werden konnte. Die Abbildung 3.18 zeigt die Topographie einer solcher Multischichtoberfläche. Leicht erkennbar sind die Höhenunterschiede in 100nm -Bereich, die eine Fehler-Quelle bei der Härtemessung sein können. Die Oberflächen der Proben wurden deswegen 4 Minuten lang mit einer $0,25\text{ }\mu\text{m}$ Diamantkörnung poliert, um die Oberflächenunebenheiten auszugleichen.

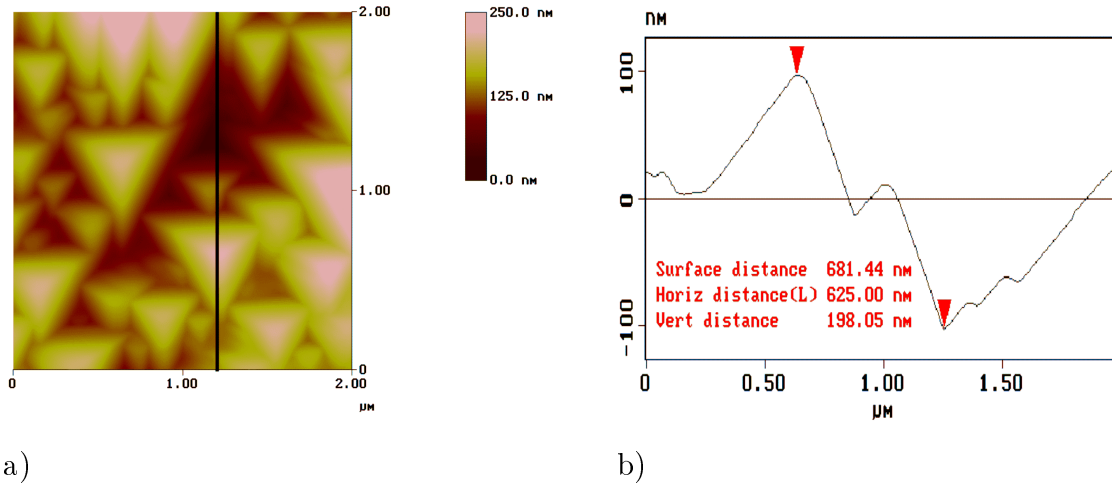


Bild 3.18: a) AFM-Topographie der Oberfläche eines untersuchten Multischichtpräparats mit eingezeichneter Linie b) Höhenunterschiede entlang der Linie

Bei den Härtemessungen wurden die ausgeübte Kraft und die verursachte Eindringtiefe gemessen: die Belastung (Kraft) wurde periodisch in etwa einer Minute bis 16 mN erhöht, danach kam eine Entlastungsphase, (ein Belastung-Entlastungs-Zyklus dauert ca. 5 s); die verursachte Eindringtiefe wurde aufgezeichnet.

Das Prinzip der Ermittlung der Härtewerte ist genauer in [74] beschrieben. Die Methode von Oliver und Pharr basiert auf der Auswertung der Entlastungskurven. Das geschieht folgendermaßen: Eine Funktion $F(h) = C \cdot (h - h_f)^m$ wird an die Entlastungskurve angepaßt, wobei h_f die zurückbleibende Eindringtiefe und m eine indenterabhängige Konstante ist. Aus der gefitteten Kurve wird S_{max} , die maximale Steifigkeit (Stiffness-Höhenunterschied bei Kraftänderung), definiert als der Differentialquotient der Entlastungskurve an der Stelle h_{max} bestimmt

$$S_{max} = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{h_{max}}$$

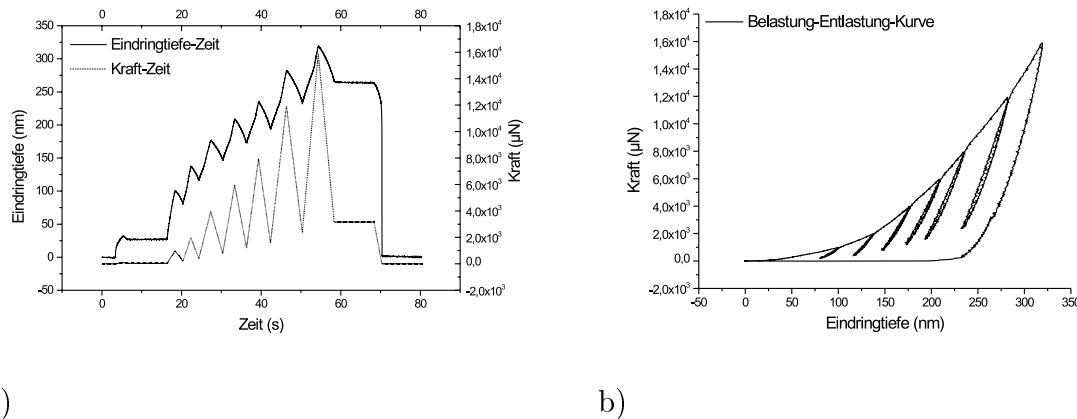


Bild 3.19: a) Eindringtiefe-Zeit-Kurve b) Belastung-Entlastung-Kurve

Um die genaue Kontaktfläche auszurechnen, ist es, gerade bei sehr harten Materialien, erforderlich, die Verformung der Messspitze zu modellieren. Es ist anzunehmen, dass sich bei harten Komponenten sowohl die Spitze als auch die Oberfläche verformen, was zu einer Abweichung bei der Spitzenform führt und eine Verkleinerung der maximalen Eindringtiefe nach sich zieht. Diese Spitzenverformungen werden durch eine Korrekturfunktion in Betracht gezogen. Nach dem Erhalten der richtigen Größen ist dann die Härte nach der klassischen Formel

$$\text{Härte} = \frac{\text{Prüfkraft}}{\text{Eindrucksgröße}}$$

zu bestimmen. In Kooperation mit dem IKFP der TU-Dresden wurden Messungen an einer Vielzahl der Multischichten vorgenommen. Die gemessene Härtewerte sind als absolute Werte zu betrachten, die dafür geeignet sind, um die verschiedene Multischichtsysteme miteinander zu vergleichen.

3.4 Grundlagen der Faktoranalyse

Im Folgenden werden die Grundlagen der Faktoranalyse (FA) dargestellt, die im wesentlichen [75] entnommen wurden.

Die Faktoranalyse ist eine mathematische Methode zur Analyse multidimensionaler Daten. Die zu analysierenden einzelnen Datensätze D_k sind als lineare Summe von Produkttermen $R_j c_{jk}$ zu betrachten. So gilt für die einzelnen Datenpunkte

$$y_{ik} = \sum_{j=1}^m r_{ij} c_{jk}$$

Zur Darstellung der Faktoranalyse ist die Matrizenschreibweise geeignet: die n gemessenen Spektren werden zu einer Datenmatrix $\underline{\underline{Y}}$ zusammengestellt. Die Datenpunkte sind Intensitäten y_{ik} zu den m Meßpunkten auf der Energieskala. bei Elektronenenergieverlust-Spektren gilt üblicherweise $m=1024$.

Die Analyse geht aus von dieser Eingabematrix $\underline{\underline{Y}}$, die Daten der n Spektren (zu je m Punkten) in Spaltenform enthält. Spalte 1 enthält die unabhängigen Koordinaten (x-Werte, z.B. Energie).

$$\underline{\underline{Y}} = \begin{pmatrix} x_1 & y_{1,1} & \cdots & y_{n,1} \\ x_2 & y_{1,2} & \cdots & y_{n,2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_m & y_{1,m} & \cdots & y_{n,m} \end{pmatrix}$$

Aus der Eingabematrix $\underline{\underline{Y}}$ wird eine Datenmatrix $\underline{\underline{D}}$ erzeugt, die nur die zu analysierenden Vektoren enthält.

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} y_{1,1} & \cdots & y_{n,1} \\ y_{1,2} & \cdots & y_{n,2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{1,m} & \cdots & y_{n,m} \end{pmatrix}$$

Die Faktoranalyse wird in zwei Schritten ausgeführt:

- Hauptkomponentenanalyse
- Transformation der Hauptkomponenten

Bei der **Hauptkomponentenanalyse** wird die Datenmatrix als lineares Gleichungssystem aus Basisvektoren $\underline{\underline{R}}$ und deren Anteilen $\underline{\underline{C}}$ betrachtet:

$$\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{R}} \cdot \underline{\underline{C}} \quad (3.1)$$

oder

$$D_{m,n} = R_{m,n} \times C_{n,n} \stackrel{k \leq n}{=} R_{m,k} \times C_{k,n} + U_{m,n}$$

, wobei $U_{m,n}$ als eine Matrix vermutet wird, die den Untergrund beschreibt. Zur Bestimmung der Basisvektoren wird das Eigenwertproblem für die Kovarianzmatrix $\underline{\underline{Z}}$ der Dimension (n,n) gelöst:

$$\underline{\underline{Z}} = \underline{\underline{D}}^T \cdot \underline{\underline{D}}. \quad (3.2)$$

Die Matrix wird diagonalisiert durch orthonormale Eigenvektoren $\underline{\underline{Q}}$ (mit $\underline{\underline{Q}}^{-1} = \underline{\underline{Q}}^T$)

$$\underline{\underline{Q}}^{-1} \cdot \underline{\underline{Z}} \cdot \underline{\underline{Q}} = \lambda. \quad (3.3)$$

Die daraus resultierende Eigenwertgleichung

$$\underline{\underline{Z}} \cdot \underline{\underline{Q}} = \lambda \cdot \underline{\underline{Q}} \quad (3.4)$$

wird gelöst.

Aus 3.2 und 3.3 folgt

$$\underline{\underline{Q}}^{-1} \cdot \underline{\underline{Z}} \cdot \underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{Q}}^{-1} \cdot \underline{\underline{D}}^T \cdot \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{Q}}^T \cdot \underline{\underline{D}}^T \cdot \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{Q}} = (\underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{Q}})^T \cdot (\underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{Q}}) = \underline{\underline{N}}^T \cdot \underline{\underline{N}} \quad (3.5)$$

wobei $\underline{\underline{N}} = \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ und $\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{N}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T$.

Nach Vergleich mit 3.1

$$\underline{\underline{R}} := \underline{\underline{N}}, \underline{\underline{C}} := \underline{\underline{Q}}^T, \underline{\underline{C}}^{-1} = \underline{\underline{C}}^T \quad (3.6)$$

Aus 3.1 folgt, dass

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{C}}^T \quad (3.7)$$

Aus 3.1, 3.7 und 3.3 können wir schreiben

$$\underline{\underline{R}}^T \cdot \underline{\underline{R}} = (\underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{C}}^T)^T \cdot (\underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{C}}^T) = \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{D}}^T \cdot \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{C}}^T = \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{Z}} \cdot \underline{\underline{C}}^{-1} = \lambda \quad (3.8)$$

Die Gleichung 3.6 besagt, dass sich die Datenmatrix $\underline{\underline{D}}$ durch die Basisvektoren $\underline{\underline{R}}$ und deren Anteile $\underline{\underline{C}}$ reproduzieren lässt. Das Prinzip der Faktoranalyse beruht darauf, dass zur Reproduktion der Datenmatrix $\underline{\underline{D}}$ nicht der volle Satz der n Eigenvektoren, sondern nur die ersten großen, signifikanten Eigenvektoren benutzt werden, die kleineren Eigenvektoren beschreiben Meßunsicherheiten und Rauschen.

Die Berechnung der Intensitätsprofilen wurde mit einem vorhandenen Computerprogramm durchgeführt (PCA_men von Dr S. Baunack), das eine bildschirmgestützte Auswertung ermöglicht.

3.4.1 Faktoranalyse an TiN-Al₂O₃-Multischichtsystemen

Nach der theoretischen Einleitung wird in diesem Unterkapitel die Vorgehensweise der faktoranalytischen Berechnungen und die damit verbundenen Problematik vorgestellt.

Das Oxidationsverhalten der Multischichten wurde mittels EEL-Spektroskopie untersucht. Die Präsenz des Sauerstoffs an den Grenzflächen kann durch die Feinstruktur der O-K-Kante nachgewiesen werden: die von anderen Oxiden (insbesondere Al_2O_3) verschiedene Peak-Form dieser Verlustkante ist das Mittel, um die durch Oxidation entstandene Bindung zwischen Ti und O zu detektieren [81, 84, 85].

Wie im Kapitel 4 erklärt, hat die O-K-Kante eine andere Form, wenn der Sauerstoff an Ti oder wenn an Al gebunden ist (s. Abbildung 4.3). Der Verlauf des O-Signals in den verschiedenen Schichtsysteme wurde in dem Ergebnis-Kapitel vorgestellt. Um diese Konzentrationsprofile richtig interpretieren zu können, muss man jedoch eine mathematische Korrektur vornehmen. Der Grund dafür wird in der Abbildung 4.3 gezeigt. Aus den gezeigten zwei Spektren wird klar, warum die Zuordnung der Intensität zum Peak problematisch ist.

Für das Konzentrationsprofil eines Elementes muss die vom Untergrund befreite spektrale Intensität des betreffenden Energieverlusts in Abhängigkeit vom Sondenort erfasst werden [81, 86]. Bei energetisch eng aneinanderliegenden Spektraldetails bedeutet die Festlegung der Energiefenster durch den Beobachter eine subjektive Willkür, die das Ergebnis beeinflussen kann [82]. Eng aneinanderliegend sind die Spektraldetails der O-K-Kante. Die gesetzten Fenster zum Auslesen der Intensität sind in der Abbildung 4.3 gezeigt. Es ist zu bemerken, dass bei der Festlegung des Fensters für die Herleitung des O-Prepeak-Signals eine Überschneidung mit dem Spektralbereich der O-Kante zustandekommt. Das bedeutet, dass die in den Konzentrationsprofilen gezeigte Intensität der O-Prepeak-Kante überhöht ist, weil durch den Anstieg der O-Kante eine falsche Intensität vorgetäuscht wird.

Als Instrument der Objektivierung wurde daher die Auswertung der Datenmengen mittels Faktoranalyse (FA) gewählt, bei der, wie im obigen Abschnitt erklärt, die spezifische Signalintensität über ein mathematisches Eigenwertproblem aus Hauptkomponenten berechnet wird. Durch die Faktoranalyse können spektrale Muster unterschieden werden. Die unterschiedlichen chemischen Bindungen des Sauerstoffs im Al_2O_3 und im TiO_2 geben Anlaß zu verschiedenen Feinstrukturen der O-K-Verlustkante. Diese werden mit der FA detektiert. Die Methode liefert sowohl den Verlauf der berechneten Elemente, als auch die physikalische Form der Spektren. Die gemessene Signalintensitäten stammen im Falle des Sauerstoffs von den nächsten Quellen:

$$\text{O} = \text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{O}(\text{TiO}_2)_{2.Peak} + \text{Untergrundsignale}, \quad (3.9)$$

$$O_{pre} = O(TiO_2)_{1.Peak} + \text{Untergrundsignale}, \quad (3.10)$$

wobei bei der Sauerstoff-Intensität das Untergrundsignal als der Anstieg zur Ti-L₂, 3-Kante und als Plasmonenverluste, und bei der O_{pre} als Anstieg zur O-K-Kante und als Plasmonenverluste zu verstehen ist. Durch die Faktoranalyse ist möglich, diese Signale in zwei Hauptsignale zu trennen, und zwar in das $O(Al_2O_3)$ -Signal (1. Hauptkomponente) und das $O(TiO_2)$ (2. Hauptkomponente), das die volle Form der Kante beschreibt. In der Abbildung 3.20 werden zwei berechnete Peak-Formen und ein TiO_2 -Referenzspektrum für die O-K-Verlustkante gezeigt. Die schwarze und die rote Linie sind jeweils die zwei berechneten Peakformen, die grüne Linie ist das Referenz-Spektrum. Die genaue Übereinstimmung der Peaklagen ist ein Indiz dafür, dass die Methode die gewünschte Wirkung hat: die störende Signal-Überschneidung und der "Falsch-Signal"-Effekt werden korrigiert. Eine exakte Übereinstimmung von berechnetem und Referenzsignal ist jedoch nicht zu finden.

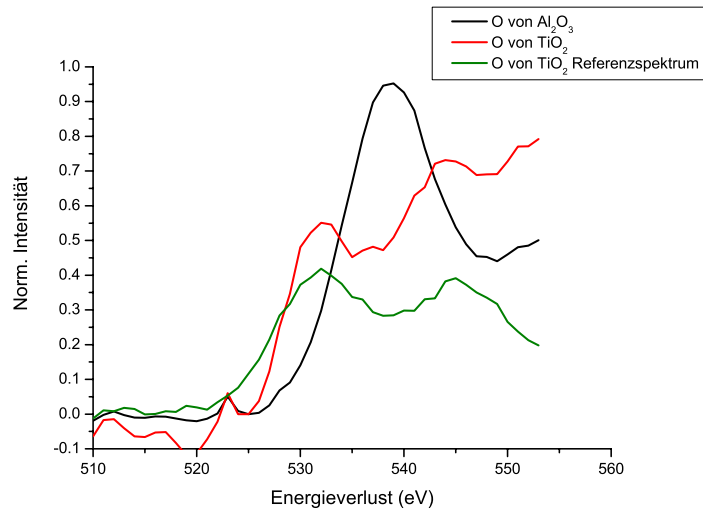


Bild 3.20: Gerechnete Sauerstoff-Kanten an Hand vorliegenden Messdateien

Ein Signaluntergrund, der vermutlich von der benachbarten Ti-L₂-Kante herührt (nach der Sauerstoffkante bei 532 eV folgt ein schwächerer Peak des Ti bei 564 eV) beeinflusst die Konzentrationsberechnung. Wenn dieser Untergrund stärker wird (dies spielt auch bei der Faktoranalyse eine Rolle), ist dadurch die Berechnung der Konzentration des Prepeaks geschwächt. Liegt kein TiO_2 vor, so bleibt dieser Signaluntergrund dennoch erhalten. Deshalb muß die berechnete Peakform stets mit einem TiO_2 -Referenzspektrum verglichen werden. In Sonderfällen gelingt es,

das Untergrund-„Signal“ vom TiO_2 -Signal zu trennen (kombinierte FA), das heißt, neben den zwei Hauptkomponenten wird eine dritte Komponente zur Beschreibung der Datenmatrix gewählt, die Untergrund-Spektrum genannt wird. Diese dritte Komponente beschreibt der „Verlauf“ des Untergrundsignals. Dadurch bekommt man die Möglichkeit, die Aussagen über den TiO_2 -Peak zu verfeinern. Ist dieses Untergrundsignal höher oder etwa gleich der TiO_2 -Intensität, bedeutet dies, dass das TiO_2 in sehr geringen, fast unmessbaren Mengen vorhanden ist, und durch diese Methode keine weitere Aussagen über die Verteilung des TiO_2 möglich sind.

Kapitel 4

Ergebnisse der Multischichtcharakterisierung

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse zur Nanostruktur der im Rahmen der Arbeit hergestellten und analysierten Multischichten und die Auswirkung der Struktur auf die Eigenschaften der Schichten dargestellt und diskutiert. Aus den gemessenen, hauptsächlich elektronen-energieverlustspektroskopischen Daten werden sowohl Aussagen zur Schichtherstellung und Optimierung des Abscheidungsverfahrens abgeleitet als auch Ergebnisse der mechanischen Eigenschaftsuntersuchungen präsentiert.

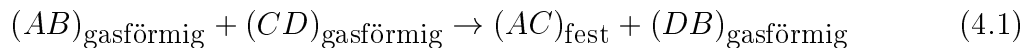
4.1 Probenherstellung

Zur Herstellung von Hartstoff-Multischichten kam die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PACVD) zur Anwendung. Alle Multilagensysteme wurden im Institut für Festkörperforschung (IFF) des IFW-Dresden hergestellt. Die Schichtabscheidung erfolgte in allen Fällen auf einem WC-Co Hartmetall-Substrat. Schematische Darstellungen der verwendeten Schichtsysteme werden z.B. in den Abbildungen 4.1 a) und 4.5 a) gezeigt. Bei den untersuchten Strukturen sind als Substrate technische Hartmetall-Wendeschneidplatten (94%WC/6%Co) verwendet worden. Um oberflächliche Inhomogenitäten und Substratrauhheit der Substrate zu minimieren, wurden die Substrate vor dem Einsatz abgeschliffen und mit organischen Lösungsmitteln im Ultraschallbad gereinigt. Dadurch wurde eine Mittenrauhwert von

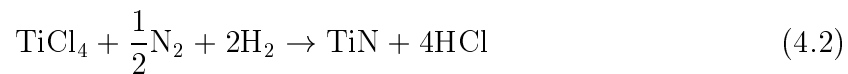
0,02 μm erreicht.¹

4.1.1 Herstellung von TiN-Schichten

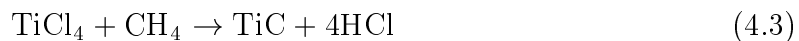
Die Bildung von TiN bei der PACVD-Schichtherstellungsmethode erfolgt nach dem Reaktionsgleichungstyp



und zwar aus einem TiCl_4 , N_2 und H_2 Gasmisch [27]:



bzw.



Die Bildung von TiN bzw. TiC gelingt gemäß der Gleichung 4.1 schon bei Substrattemperaturen von 350-500°, im Gegensatz zum CVD-Verfahren, wo die Reaktion erst oberhalb von 1000°C stattfindet. TiN hat eine kubische NaCl Kristallstruktur, charakteristische Eigenschaften des TiN sind die hohe Härte [28], hoher Schmelzpunkt von 3300°C und ausgezeichnete thermische Stabilität.

4.1.2 Herstellung von Al_2O_3 -Schichten

Die Herstellung von Al_2O_3 -Schichten erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Bei der *direkten* Abscheidung von Al_2O_3 aus AlCl_3 und O_2 , H_2 und Ar Gasmischen bei $\approx 500^\circ$ wurden amorphe Al_2O_3 -Schichten erhalten.

Die zweite Variante ist ein *Zwei-Stufen-Prozess*: erst wird Al abgeschieden, das nachträglich plasmachemisch oxidiert wird. Dieser Schritt war notwendig, um die Aufoxidation der TiN-Schichten während der Abscheidung zu vermeiden. Vorhergehende Untersuchungen zeigten, dass sich am Rand der TiN-Schichten in bestimmten Fällen TiO_2 -Kristallite gebildet haben [87]. Die Bildung dieser Kristallite wirkt störend im Laufe des Herstellungsprozesses auf das Gesamtergebnis, weil kleine Kristallite im Interface-Bereich der Schichten Unebenheiten bedeuten und so die Gleichmäßigkeit des Schichtverlaufes stören. Eine Zielsetzung der Schichtherstellung war es,

¹Ursprünglich war die Anwendung von Stahlsubstraten neben Hartmetallsubstraten auch vorgesehen, aber der Magnetismus dieser Proben brachte für die elektronenmikroskopische Probenpräparation und Charakterisierung so ernste Probleme mit sich, dass davon Abstand genommen wurde.

die Schichtabscheidungsprozedur so zu optimieren, dass die Bildung solcher "Verunreinigungen" vermieden werden können. Da die Größenordnung der Kristallite im Nanometer-Bereich liegt, ist die analytische Transmissionselektronenmikroskopie die richtige Methode, um die Schichtsysteme zu charakterisieren. Durch die schon beschriebene EEL-Spektroskopie und die energiegefilterte TEM-Abbildung konnten die Möglichkeiten der TEM ausgenutzt und wichtige Optimierungsvorschläge zur Herstellung gegeben werden.

4.1.3 Erläuterung der Versuchsstrategie

Zuerst werden die Objekte durch konventionelle elektronenmikroskopische Abbildungsmethoden detektiert, um Aussagen über die Morphologie und Aufbau der Schichten zu erhalten. Dazu zählen die Betrachtung der abgeschiedenen Schichtdicke, Übersichtsaufnahmen des Objekts und durch Einsatz der HRTEM-Methode das Unterscheiden der Phasenzustände (kristallin oder amorph). Die Übersichtsaufnahmen sind wichtig für die Detektierung möglicher Fehlerprozesse bei der Schichtabscheidung. Weiterhin werden analytische Methoden wie EDX zur Elementerkennung und Elektronenenergieverlustspektroskopie zur genauen Untersuchung der Schichtgrenzenbereiche eingesetzt.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass geringe Kristallgrößen zu besseren Schichteigenschaften führen, wurde als Ziel der Schichtherstellung das Erreichen einer optimalen Einzelschichtdicke gesetzt. Fragen, die beantwortet werden sollen, sind:

- **Parameter:** Was sind geeignete Parameter für die Schichtabscheideprozedur?
- **Schichtfolge:** Aus welchen Komponenten soll das Schichtsystem aufgebaut sein?
- **Einzelschichtdicke:** Was ist die minimal erreichbare Einzelschichtdicke, bei der noch keine prozessgesteuerte Durchmischung der Elemente auftritt?
- **TiN-Schichten:** Ist das ungünstige säulenförmige Kristallwachstum vorhanden, wenn ja, bei welcher Einzelschichtdicke und ist es durch die Optimierung der Abscheideparameter vermeidbar?

4.2 Variationen der Multischichtsysteme und Auswirkung auf die Morphologie

Es wurden folgende Schichtzusammensetzungen als Einzel- bzw. Bestandteil von Multischichten abgeschieden: TiN, (Ti,Al)N, Al₂O₃ (amorph), Al₂O₃ (kristallin), AlON, (Ti,Al)ON. Eine übersichtliche Darstellung der Multischichtsysteme wird in der Tabelle 5.1 gezeigt. Die Abscheidung von kristallinem Al₂O₃ gelingt bei direkter Umsetzung von AlCl₃ und O₂ bei den angewandten Abscheidetemperaturen nicht. Als Variante wurde der oben beschriebenen 2-Stufenprozeß weiterentwickelt.

4.2.1 TiN-Al₂O₃-Multischichten

4.2.1.1 Multischichtlagen mit Spülung nach der Abscheidung der TiN-Schicht

Es wurden TiN-Al₂O₃-Multischichten auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt (s. Abschnitt 4.1.3). Bei der ersten Variation wurde als erstes eine TiN-Schicht abgeschieden ($t_{\text{Abscheidung}}=1\text{min}$), gefolgt von einer Zwischenpülung (Einführung einer H₂-Ar Gasgemisches mit der Zeitdauer von $t_{\text{Spülung}}=3\text{ min}$), darauf folgte die Abscheidung einer Al₂O₃-Schicht ($t_{\text{Abscheidung}}=3\text{ min}$), hergestellt aus einem AlCl₃-O₂-Gasgemisch. Eine schematische Abbildung des Probenquerschnittes wird in der Abb. 4.1 a) gezeigt. Die Parameter der Schichtabscheidung des Schichtsystems TiN-Al₂O₃(direkt) sind in der Tabelle 4.1 zusammengestellt.

| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|--------------------------------|--------------------|----------------|-----|-------------------|-----|----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | O ₂ | | | |
| TiN | 980 | 87 | 442 | 3,2 | - | - | 1 | 0,8 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 3 | 0,77 | 1,7 |
| Al ₂ O ₃ | 456 | - | 442 | - | 6 | 70 | 3 | 0,8 | 1,7 |

Tabelle 4.1: Abscheideparameter der individuellen Schichten

Es wurde eine Vielzahl von Abbildungen aufgenommen, im Rahmen der Arbeit werden jedoch nur die aussagefähigsten und charakteristischen Übersichts- und Detailaufnahmen präsentiert. Durch die Auswertung der konventionellen elektronenmikroskopischen Hellfeldabbildungen (ein Beispiel in der Abbildung 4.1 b) lassen sich folgende charakteristische Größen gut messen:

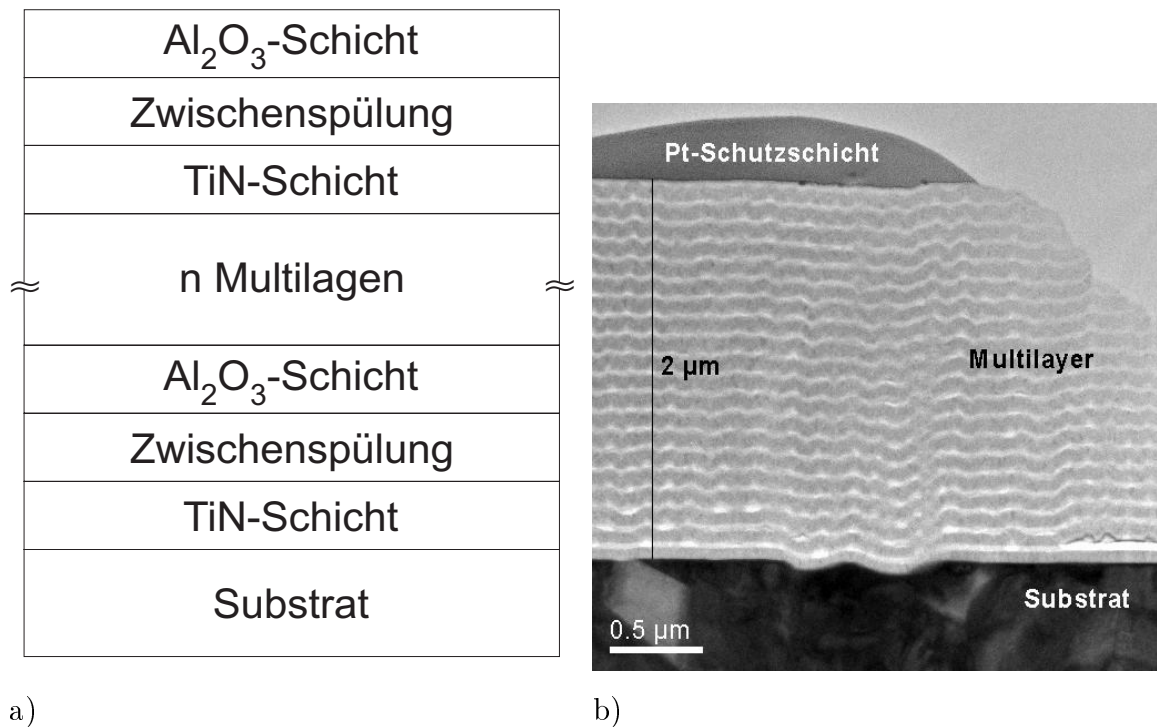


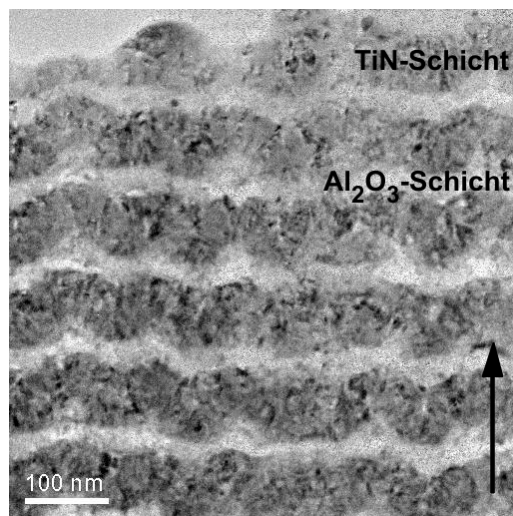
Bild 4.1: a) Skizze des Probenquerschnittes eines Multischichtsystems (795I) hergestellt mit direkter Al_2O_3 -Abscheidung b) TEM-Hellfeld Übersichtsaufnahme mit 20 TiN- Al_2O_3 - Doppelschichten: dunkle Schichten TiN, helle Schichten Al_2O_3

die Einzelschichtdicke der Komponenten des Multischichtsystems, die Gesamtschichtdicke, und mit Computerunterstützung läßt sich auch die mittlere Korngröße durch Ausmessen einer Vielzahl von Einzelkörnern ermitteln. Die TiN-Schicht in diesem Schichtsystem ist etwa 70 nm breit und ist kristallin, die Al_2O_3 -Schichten erwiesen sich als amorph und haben eine Breite von etwa 35-40 nm.

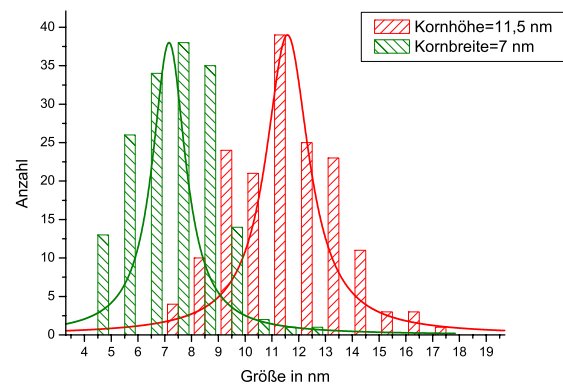
Die Ergebnisse dieser Bildbearbeitung und -auswertung sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die gemessene Kornlängen- und Kornbreitendateien sind in einer Verteilungskurve dargestellt (Abbildung 4.2 b).

| Einzelsschicht | TiN | Al ₂ O ₃ |
|--------------------|----------------|--------------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 70 nm | 35-40 nm |
| Korngröße | 11,5 nm x 7 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | 2 μ m | |

Tabelle 4.2: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 795I



a)



b)

Bild 4.2: a) Konventionelle TEM-Hellfeldaufnahme eines ausgewählten Bereichs des TiN-Al₂O₃-Multischichtsystems (795I); der eingezeichnete Pfeil zeigt die Schichtwachstumsrichtung b) Ergebnis der Korngrößenbestimmung

Eine Reihe von konventionellen elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass dieses Multischichtsystem eine ausgeprägte Welligkeit besitzt, mit einer mittleren Rauheit von etwa 15 nm. Eine Quelle dieses Wellenformats können die Unebenheiten des Hartmetallsubstrats sein, in der Abbildung 4.1 b) gut sichtbar. Die ungleichmäßigen Oberflächenstellen werden durch die aufgetragenen Schichten widerspiegelt. Als eine weitere Ursache solcher Störungen wurden außerdem sauerstoffhaltige Ausscheidungen ermittelt, die im Falle von TiN-Al₂O₃-Viellagschichten als TiO₂-Partikel identifiziert werden konnten [81]. Die Vermeidung dieser Ausscheidungen zählt zu den aufgestellten Zielsetzungen der Arbeit. Es wird erwartet, dass durch verlängerte Zwischenspülungen nach jeder Einzelschichtabscheidung diese Störungen verschwinden, weil nach einer Spülung die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der Elemente wie auch das Verbleiben von reaktiven Teilchen gering

gehalten wird. Es folgten EEL-spektroskopische Untersuchungen, um die Grenzflächenbereiche des Schichtsystems zu analysieren. Die EEL-Spektroskopie ist ein besonders effektives Werkzeug, um das Vorkommen von TiO_2 zu detektieren, weil

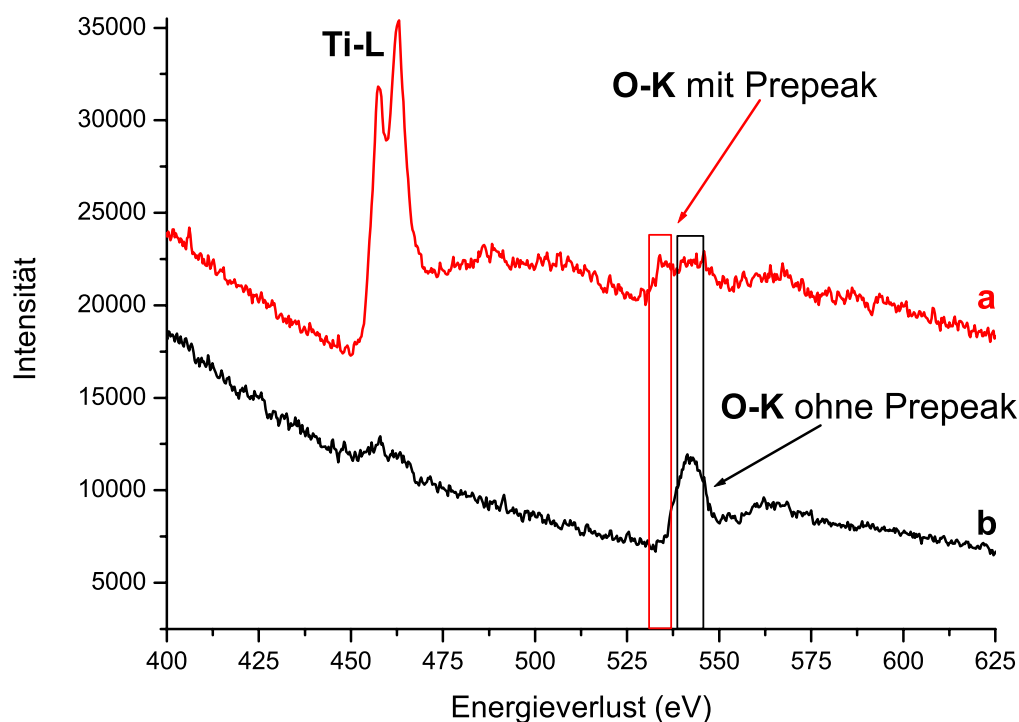


Bild 4.3: Feinstruktur der Sauerstoffkante: a.) O-Kante mit dem sgn. Prepeak (O gebunden an TiO_2) b.) O-Kante ohne Prepeak (O gebunden an Al)

Die Form des Sauerstoff-Peaks in dem EEL-Spektrum unterschiedlich ist, wenn der Sauerstoff am Titan oder am Aluminium gebunden ist. Dieser Unterschied wird in der Abbildung 4.3 gezeigt: die Ionisationskante des Sauerstoff zeigt im Falle von Al_2O_3 eine scharfe Kante in dem Peakform, gezeigt in der Kurve b) der Abbildung 4.3. Die Kante mit der ausgeprägten "Schulter", dem sogenannten Prepeak (Kurve a), ist dem Titan-Oxid zugehörig [88]. Ein Prepeak ist eine typische Erscheinung in der EEL-Spectra der Oxiden der Übergangsmetalle (Me) [81,90,91]. Der Prepeak deutet auf Elektron-Übergänge in $\text{O}2p\text{-Me}3d$ Zustände, die durch Hybridisierung der Sauerstoff- und Me-Orbitalen entstehen. Bei der späteren EELS-Untersuchungen wurde die Detektierung des O-K-Prepeaks als Beweis für die Präsenz des TiO_2 verstanden.

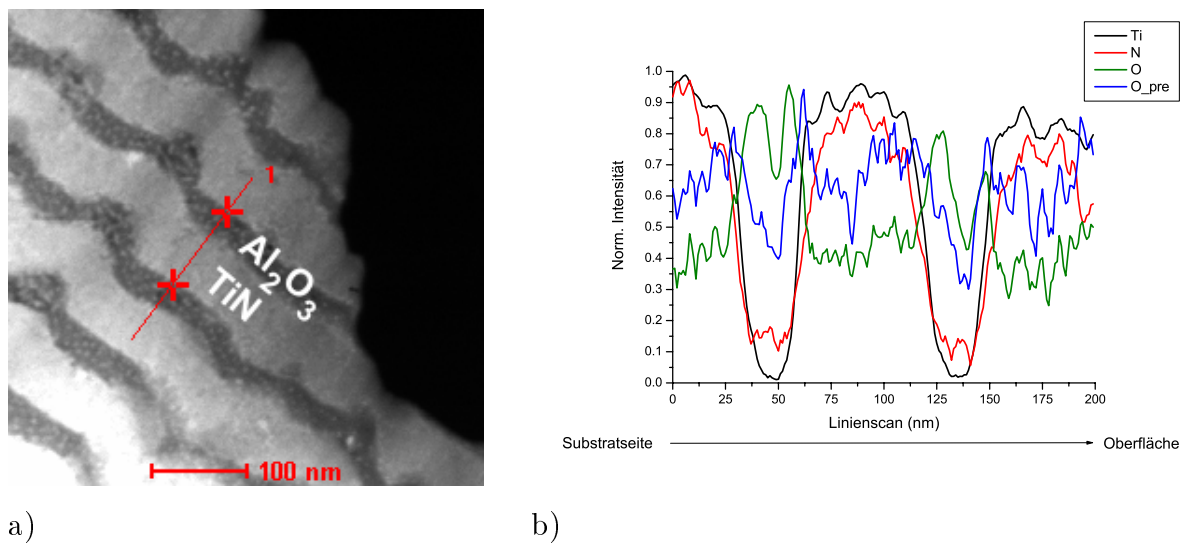


Bild 4.4: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al₂O₃-Mulitschichtsystem-Bereichs (795I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Al₂O₃- und einer TiN-Schicht b) Konzentrationsverlauf von Ti, N, O und O-Prepeak, entlang der rot eingezeichneten Linie

Neben einzelnen Spektren wurden hauptsächlich EELS-Linienscans aufgenommen und ausgewertet. Die Auswertung der Linienscans erfolgte mit der Software ES Vision der Firma Emispec, die die gleichzeitige Darstellung der Spektren und des untersuchten Objektbereichs ermöglicht. Die Features der Software beinhalten die Ausrechnung eines Konzentrationsprofils an Hand der aufgenommenen Spektrenfolgen. Durch den oben erklärten unterschiedlichen Charakter der Sauerstoffkante ist es sinnvoll, das Signal des Sauerstoffs aufgeteilt darzustellen (Prepeak-Signal und die Information, die außerhalb dieses Energieverlustgebiets entsteht (s. Abbildung 4.3)). Die eingezeichneten Rechtecke bezeichnen den Bereich der Signalausbeute. In dem Konzentrationsprofil wird das Sauerstoffsignal aus dem schwarzen, das Sauerstoff-Prepeak-Signal aus dem roten Bereich entnommen. Anhand dieser Methodik ist in der Abbildung 4.4b ablesbar, dass an den Grenzflächen der TiN und Al₂O₃-Schichten eine erhöhte Sauerstoffkonzentration vorhanden ist (Die blaue Kurve zeigt an den Grenzflächen der TiN und Al₂O₃-Schichte ein lokales Maximum). Vermutlich wurde in diesem etwa 10-15 nm breiten Bereich das Titan durch den aktivierten Sauerstoff während der Abscheidung der Al₂O₃-Schichten oxidiert.

Diese Erkenntnisse brachten die Idee, die Al₂O₃-Schichten durch eine geänderte, am Anfang des Kapitels beschriebenen Zwei-Stufen Prozessführung abzuschneiden: im ersten Schritt wurde aus der Prozessgasen AlCl₃-O₂ zunächst eine reine Al-

Schicht abgeschieden ($t_{\text{Abscheidung}}=1$ min), die dann nachfolgend plasmachemisch oxidiert wird ($t_{\text{Oxidation}}=5$ min), erreicht durch Einführung von Sauerstoffplasma.

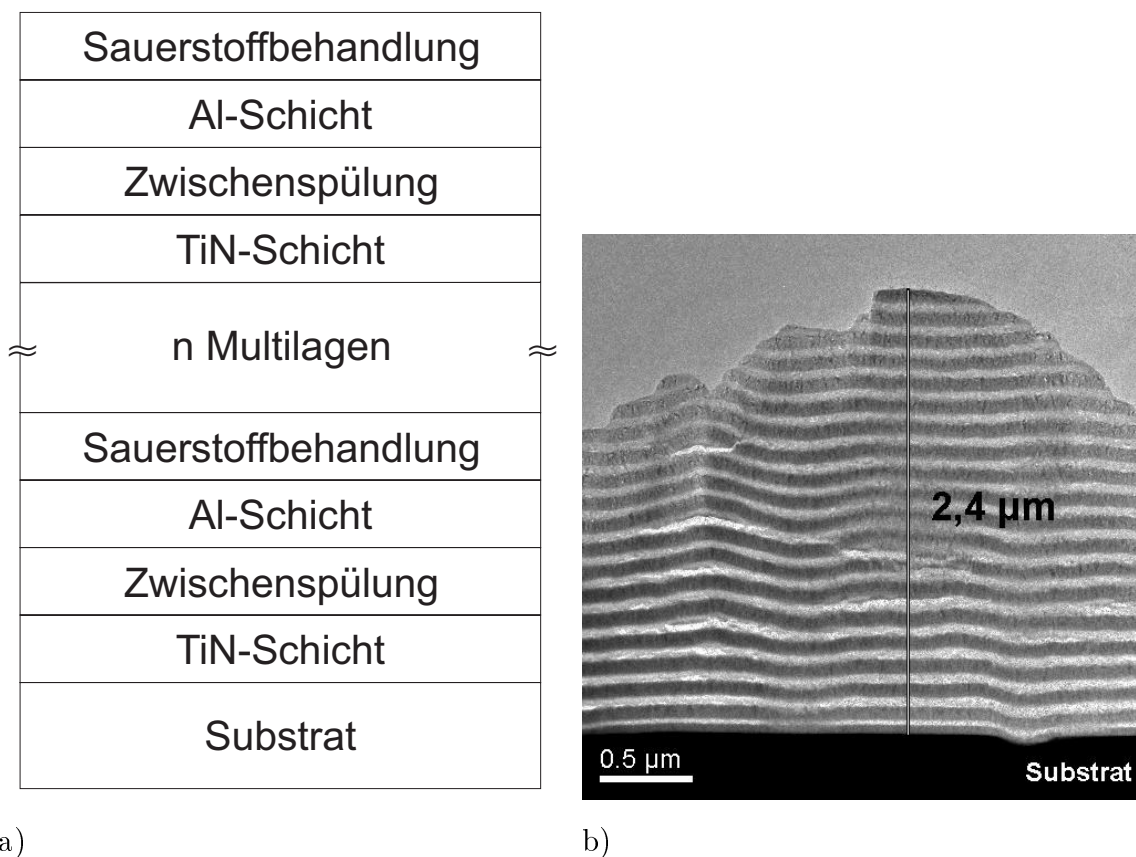


Bild 4.5: a.) Skizze des Probenquerschnittes eines TiN- Al_2O_3 -Multischichtsystems (796I) hergestellt mit zweistufiger Al_2O_3 -Abscheidung b) TEM-Übersichtsaufnahme mit 20 TiN- Al_2O_3 -Doppelschichten: dunkle Schichten TiN, helle Schichten Al_2O_3

Diese Variante des Multischichtsystems wird in der Abb. 4.5a schematisch dargestellt.

Die Parameter der Abscheidung der TiN-Komponente wurden nicht verändert ($t_{\text{Abscheidung}}$ weiterhin 1 min), und die Spülung wurde weiterhin zwischen der Abscheidung der beiden Komponenten vorgenommen ($t_{\text{Spülung}}=3$ min). Die Parameter des geänderten Prozesses werden in der Tabelle 4.3 vorgestellt.

Von der geänderten Prozessführung wird erwartet, dass die Aufoxidierung der Schichten minimiert wird und dass dadurch die Möglichkeit zur Bildung der störenden TiO_2 -Ausscheidungen eingeschränkt wird. Die schematische Darstellung des Abscheidungsprozesses wird in der Abbildung 4.5 a) präsentiert, eine konventionelle

TEM-Übersichtsaufnahme des Schichtsystems in der Abbildung 4.5 b).

| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|-----------|--------------------|----------------|-----|-------------------|-----|----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | O ₂ | | | |
| TiN | 980 | 87 | 442 | 3,2 | - | - | 1 | 0,8 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 3 | 0,75 | 1,7 |
| Al | 849 | - | 442 | - | 6 | - | 1 | 1,1 | 1,7 |
| Oxidation | - | - | - | - | - | 476 | 5 | 1,6 | 1,7 |

Tabelle 4.3: Geänderte Abscheidungsparameter der individuellen Schichten

Die Einführung des Al₂O₃ Abscheidungsprozesses mittels Al-Abscheidung und nachträglicher plasmachemischen Oxidation brachte folgende Ergebnisse: Die Einzelschichtdicken blieben in derselben Größenordnung (TiN \approx 80 nm, Al₂O₃ \approx 50 nm), da die Abscheidungszeiten auch die gleichen geblieben sind. Bei der mittleren TiN-Korngrößen ist eine Änderung zu bemerken, die TiN-Kristalle wachsen mehr säulenförmig, sind nicht so homogen, wie bei der vorhergehenden Probe (s. Tab. 4.4 und in der Abbildung 4.6).

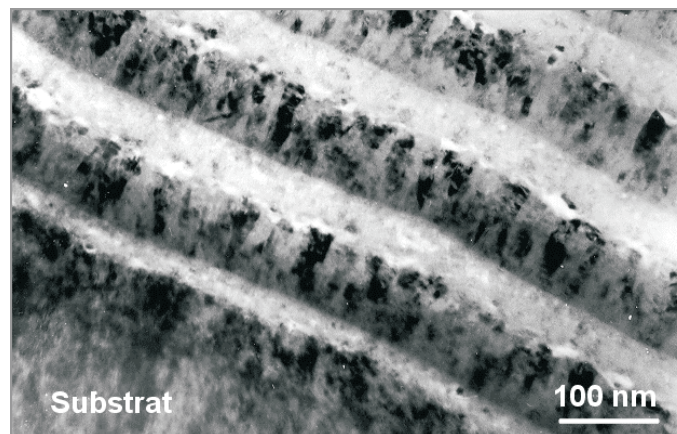
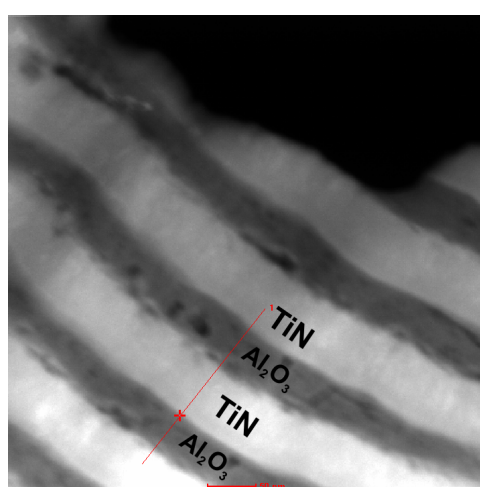


Bild 4.6: TEM-Hellfeld-Detailaufnahme eines Schichtsystems, kolumnares Wachstum der TiN-Körner; dunkle Schichten TiN, helle Schichten Al₂O₃

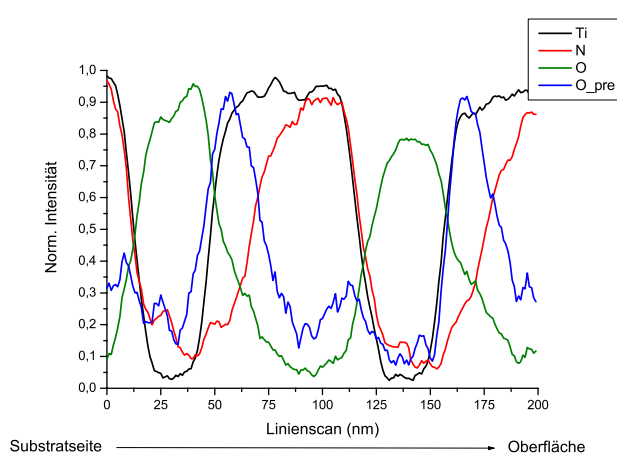
Aus EELS-Linescan Aufnahmen sind folgende Kenntnisse abzuleiten: In der Abbildung 4.7 b) sind die Konzentrationsprofile der Elemente Titan, Stickstoff und Sauerstoff zu sehen, bei Sauerstoff wurden die zwei verschiedenen Kantenfeinstruktur-signale voneinander getrennt.

| Einzelsschicht | TiN | Al ₂ O ₃ |
|--------------------|---------------|--------------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 80 nm | 50 nm |
| Korngröße | 15 nm x 10 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | 2,4 μ m | |

Tabelle 4.4: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 796I



a)



b)

Bild 4.7: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al₂O₃-Multischichtsystem-Bereichs (796I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Al₂O₃ und einer TiN-Schichten (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O und N, entlang der rot eingezeichneten Linie

Das Verlauf der Profile zeigt sehr deutlich, dass an den substratseitig liegenden Schichtgrenzflächen der Stickstoff von dem Sauerstoff weggedrängt wird, an Stelle des N ist nämlich ein Sauerstoffsignal messbar, dessen Intensität vom Prepeak der Sauerstoff K-Kante stammt. Dies ist ein Hinweis dafür, dass auf diesen Grenzflächen eine TiO₂-Bildung stattgefunden hat. Aus dem Konzentrationsprofil ist es ausserdem abzuschätzen, in welcher Dicke TiO₂ aufzufinden ist. Die bei diesem System gemessene Tiefe der Autoxidierung beträgt etwa 25 nm. Über die Entstehung des Prozesses sollen weitere Untersuchungen eine Auskunft geben, die im folgenden betrachtet werden.

Die Einführung des neuen Zweistufen-Abscheideprozesses hat den Vorteil mitgebracht, dass der Bereich, in dem Sauerstoff in der TiN-Schicht aufzufinden ist,

eingeschränkt wurde. Das wird deutlich, wenn man den Verlauf der Konzentrationsprofile in den Abbildungen 4.4 b) und 4.7 b) miteinander vergleicht: der Konzentrationsverlauf des Sauerstoffs in der Abb. 4.7 b) zeigt ein lokales Maximum an der Substratseite der TiN-Schichten und ein Minimum an der Oberflächenseite der Schichten, im Gegensatz zu dem Verlauf in der Abb. 4.4 b), wo eine konstantere Verteilung zu beobachten ist. Das bedeutet, dass die Sauerstoffkonzentration bei dem Multischichtsystem mit zusätzlicher Spülung deutlich verringert worden ist. Die hohen Werte der O-Prepeak-Konzentration an den substratseitigen Grenzflächen der TiN-Schichten in der Abbildung 4.7 b) deuten darauf hin, dass der während des Zwei-Stufen-Prozess aktivierte Sauerstoff wahrscheinlich noch in größeren Mengen bei der Abscheidung von TiN vorhanden war. Da die Abscheidung der TiN-Schicht direkt nach der Al_2O_3 -Abscheidung stattgefunden hat, ist anzunehmen, dass die Sauerstoffreste bei dem Abscheidungsprozess mitwirken können.

Um diese störenden Reste zu beseitigen, wurde eine weitere "Zwischenspülung" nach der Abscheidung der Al_2O_3 -Schichten vorgenommen. Die Zwischenspülung bedeutet, dass nach der Abscheidung jeder Einzelschicht ein H_2 -Ar-Plasma aufrechterhalten wurde. Die Parameter dieses Zwischeprozesses werden in den Tabellen der Herstellungsparameter des jeweiligen Schichtsystems aufgeführt.

4.2.1.2 Faktoranalyse an Multischichten mit Spülung nach der Abscheidung der TiN-Schichten

Die gemessenen Sauerstoffintensitätsverläufe dieser Schichtsysteme wurden im vorgehenden Abschnitt, in den Abbildungen 4.4 und 4.7, gezeigt. Wie im Kapitel 3 im Abschnitt Faktoranalyse erklärt, werden die gemessenen Dateien mit Hilfe der Faktoranalyse bearbeitet, um das Oxidationsverhalten, bzw. die Bindung des Sauerstoffs im Grenzbereichen der Schichten aufzuklären. Die gemessenen Dateien wurden für die faktoranalytischen Berechnungen folgendermaßen bearbeitet: ein Linienscan enthält n EELS-Spektren, jedes Spektrum enthält 1024 Intensitäts-Messpunkte. Um die Handhabung dieser Datenmenge (eine $n \times 1024$ Matrix) zu erleichtern, wurde aus dem Gesamtspektrum der Bereich ausgewählt, in dem sich die Sauerstoffkante befindet. Mit dieser nun verkleinerten Matrix wurde die Faktoranalyse durchgeführt, also die Eigenvektoren der Matrix wurden ausgerechnet, die Zahl der signifikanten Eigenvektoren (Hauptkomponenten) bestimmt und der Verlauf der erwartungsgemäß beiden (oder mehreren) Hauptkomponenten aufgezeichnet. Dieser Verlauf wurde

dann mit den gemessenen Konzentrationsprofilen verglichen und aus dem Vergleich der Kurven wurden Aussagen über die Sauerstoffzuordnung getroffen. Die mit der Faktoranalyse berechneten O-Verlauf-Profile sind in der Abbildung 4.8 (dickere Linien) im Vergleich zu den gemessenen (dünne Linien) dargestellt. Der Vergleich der berechneten Grundspektren mit den gemessenen Kanten brachte eine gute Übereinstimmung. Die gemessenen und die mittels FA bestimmten Sauerstoffprofile unterscheiden sich hinsichtlich des Verlaufs des Sauerstoffanteil an den Grenzflächen der Schichten.

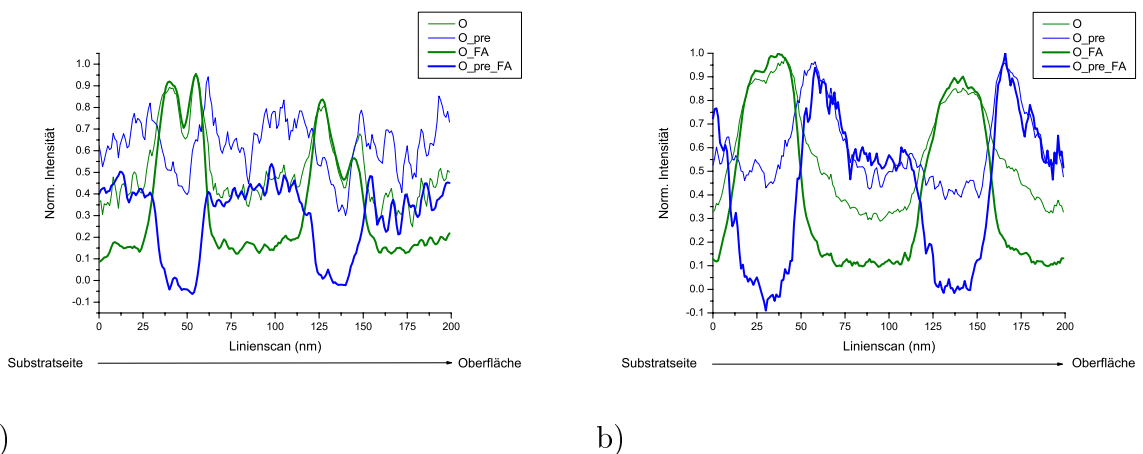


Bild 4.8: a) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 795I
 b) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 796I
 (dünn=gemessene Kurven, dick=durch die FA berechnete Kurven)

Durch die Anwendung der Faktoranalyse gelingt es, die fraglichen Intensitätsstellen den verschiedenen Oxide zuzuordnen, die Ergebnisse der Faktoranalyse wurden aber immer mit den gemessenen Daten verglichen, um nicht nur mathematisch, sondern auch physikalisch sinnvolle Rückschlüsse zu ziehen. Bei dem Ausgangsschichtsystem mit einer Spülung nach der Abscheidung der TiN-Schichten ist von den gemessenen Intensitätsprofilen abzulesen, dass eine Aufoxidierung der TiN-Schichten durch den aktivierten Sauerstoff stattgefunden hat. Das Ausmaß dieser Aufoxidierung ist sowohl von den gemessenen, als auch von den berechneten Verlaufsprofilen abzulesen. Bei dem ersten Schichtsystem (795I) sind die TiN-Schichten völlig durchoxidiert. Bei dem zweiten System, das durch den "Zwei-Stufen-Prozess" hergestellte Al_2O_3 -Schichten enthält, ist die Aufoxidierung an den an der Substratseite liegenden Grenzflächen stärker und wird dann geringer in Schichtwachstumsrichtung. In diesem Fall kann von der 2. Hauptkomponente kein Untergrundspek-

trum abgespaltet werden.

4.2.1.3 Multischichtlagen mit Spülungen nach der Abscheidung von TiN und Al₂O₃-Schichten

Die Aufoxidierung der TiN-Schichten soll mit der Einführung, bzw. mit der Wiederholung eines Spülprozesses mit der Zeitdauer $t_{\text{Spülung}}=3$ min nach der Abscheidung der Al₂O₃-Schichten vermieden werden. Um die Möglichkeiten einer solchen Kombination zu analysieren, wurden Multischichtsysteme nach der geänderten Prozessführung hergestellt [83]. Es wurden weiterhin Schichtsysteme mit direkt abgeschiedenen Al₂O₃, als auch mittels der Zwei-Stufen Verfahren produziert. Die Zusammensetzung und die Gasmengen des Schichtsystems mit der zusätzlichen Zwischenspülung nach der Abscheidung der Al₂O₃-Schichten sind in der Tabelle 4.5 zusammengestellt.

Als erstes wurde ein TiN-Al₂O₃-Schichtsystem mit direkt abgeschiedenen Al₂O₃-Schichten untersucht.

| Schicht | Gaszusammensetzung ml/min | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|--------------------------------|------------------------------|----------------|-----|-------------------|-----|----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | O ₂ | | | |
| TiN | 980 | 87 | 442 | 3,2 | - | - | 1 | 0,8 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 3 | 0,65 | 1,7 |
| Al ₂ O ₃ | 456 | - | 442 | - | 6 | 70 | 3 | 0,8 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 3 | 0,65 | 1,7 |

Tabelle 4.5: Abscheideparameter der individuellen Schichten, mit zusätzlicher Zwischenspülung

In der Abbildung 4.9 a) wird eine Skizze des Probenquerschnittes gezeigt, die Abbildung 4.9 b) zeigt eine konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des Multischichtsystems.

Diese Multischichten unterscheiden sich auf dem ersten Blick nicht von den bisher untersuchten Systemen. Die Schichtstruktur besitzt weiterhin die störende Welligkeit und in den amorphen Al₂O₃-Schichten sind viele Risse zu beobachten. Die computerunterstützte Bildanalyse brachte folgende Ergebnisse: Dicke der TiN-Schichten ≈ 50 nm, Al₂O₃-Schichten ≈ 35 nm, die Korngrößen sind ähnlich, wie das in den bisher untersuchten Schichtsystemen beobachtet wurde (Tabelle 4.6).

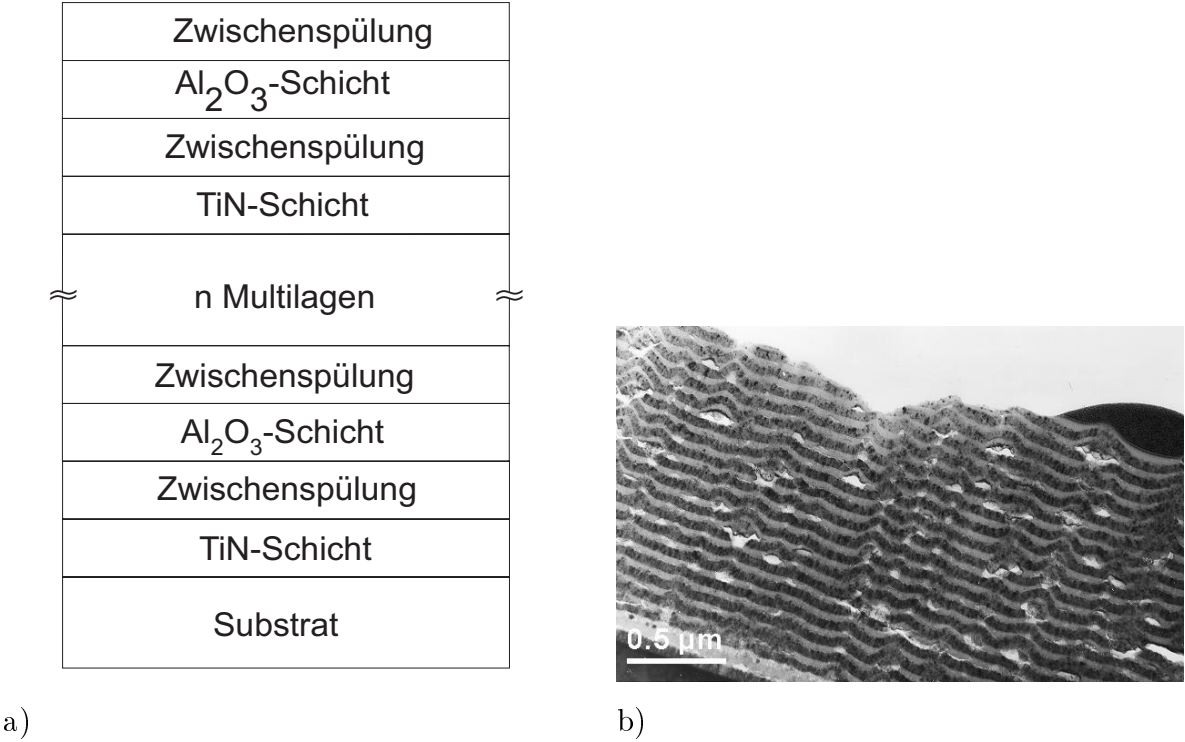


Bild 4.9: Skizze des Probenquerschnittes eines Multischichtsystems hergestellt: a) mit direkter Al₂O₃-Abscheidung (848 I) b) TEM-Hellfeld Übersichtsaufnahme mit 20 TiN-Al₂O₃-Doppelschichten: dunkle Schichten TiN, helle Schichten Al₂O₃

| Einzelschicht | TiN | Al ₂ O ₃ |
|--------------------|----------------|--------------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 50 nm | 35 nm |
| Korngröße | 12 nm x 7,5 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | 2,5µm | |

Tabelle 4.6: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 848I

Die konventionelle TEM-Aufnahmen zeigen, dass die Schichten genau die Unebenheiten des Substrats widerspiegeln, das ist auch ein möglicher Grund für die Entstehung der Risse. Diese Störungen sind unerwünscht, weil sie die Kompaktheit und die Stabilität der Multischichtsysteme zerstören. Es ist deswegen sehr wichtig, die Substrate vor der Schichtabscheidung so gut wie möglich zu polieren, um eine glatte Ausgangsfläche zu gewährleisten.

Die durchgeführten elektronenspektroskopischen Untersuchungen beweisen, dass trotz der zusätzlich eingeführten Spülung die unerwünschte Sauerstoffbildung- oder Zuwanderung nicht beseitigt wurde. Der Verlauf der Konzentration des Sauerstoff-

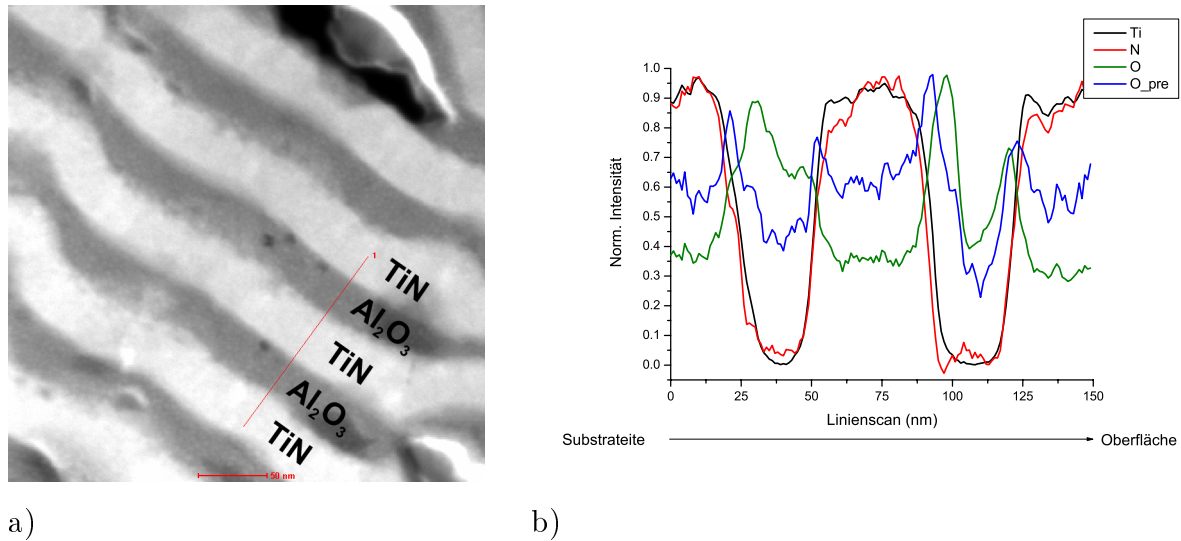


Bild 4.10: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al₂O₃-Multischichtsystem-Bereichs (848I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Al₂O₃ und einer TiN-Schicht (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N, entlang der rot eingezeichneten Linie

Prepeaks in der Abbildung 4.10 b) zeigt, dass möglicherweise auf beiden Seiten der TiN-Schichten mit TiO₂-Bildung zu rechnen ist. Es sollte systematisch untersucht werden, ob der Zwei-Stufen-Abscheidungsprozess der Al₂O₃-Schichten eine Verbesserung in der Schichtaufbau hervorrufen kann, oder die Änderung der Schichtabscheidezeiten der sinnvollere Weg ist.

Mit den Parametern aus der Tabelle 4.3 und der zusätzlichen Zwischenspülung nach der Abscheidung der Al₂O₃-Schichten wurde das nächste Schichtsystem – TiN-Al₂O₃ mit dem zweistufig abgeschiedenen Al₂O₃-Schichten – hergestellt. Die Schritte der einzelnen Schichtherstellungsvorgänge sind in der Abbildung 4.11 a) dargestellt, die Abbildung 4.11 b) zeigt eine konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme.

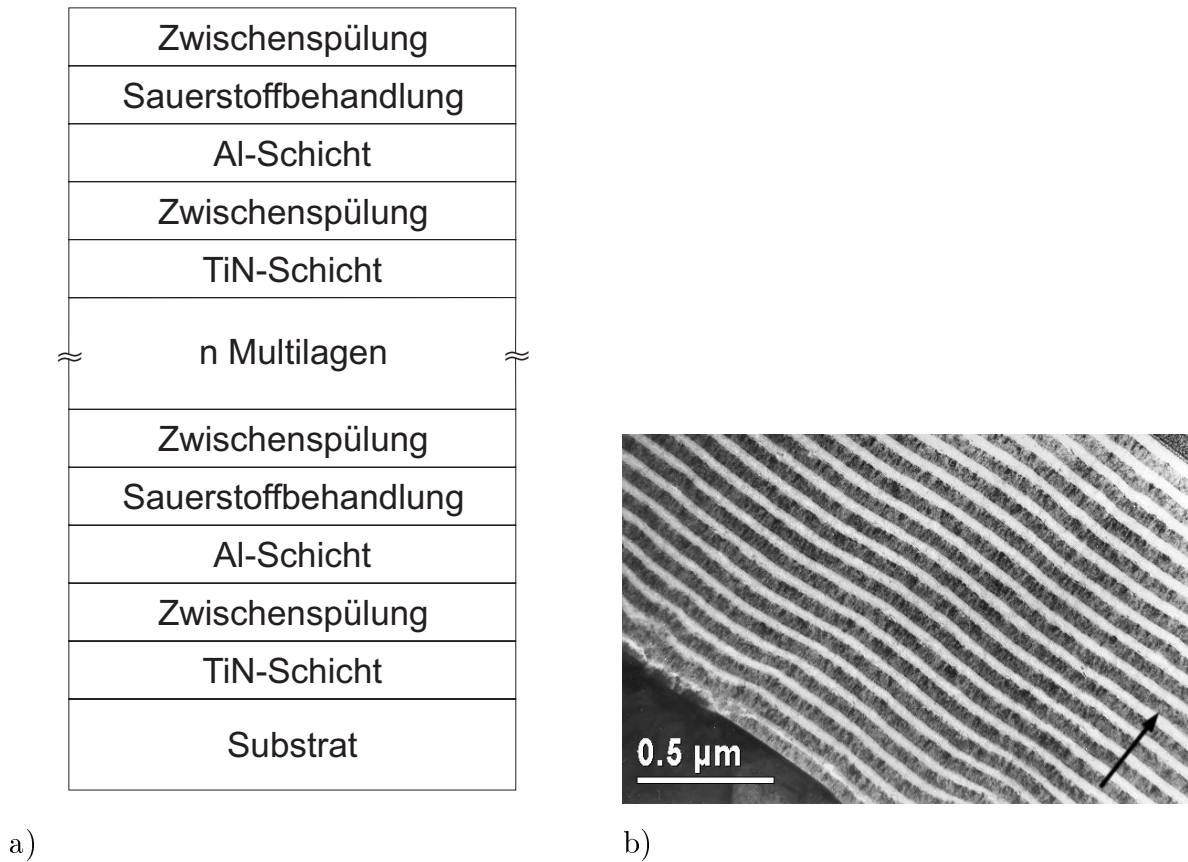


Bild 4.11: Skizze des Probenquerschnittes eines Multischichtsystems (849 I) hergestellt durch den "Zwei-Stufen-Prozess" b) Übersichtsaufnahme mit 20 TiN-Al₂O₃-Doppelschichten: dunkle Schichten TiN, helle Schichten Al₂O₃

Die charakteristische Schichtgrößen sind fast mit denen von dem System mit direkt abgeschiedenen Al₂O₃-Schichtkomponenten indentisch, wie in der Tabelle 4.7 zusammengefasst. Das Multischichtsystem ist auf dem ersten Blick sehr gleichmä-

| Einzel-schicht | TiN | Al ₂ O ₃ |
|--------------------|--------------|--------------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 50 nm | 30 nm |
| Korngröße | 12 nm x 8 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | 1,7μm | |

Tabelle 4.7: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 849I

ßig, die Schichten weisen sauber getrennte Grenzbereiche mit kaum vorhandener Welligkeit der Schichten auf und in den amorphen Al₂O₃ Schichten sind keine Risse zu beobachten. Die Ergebnisse der Bildanalyse bestätigen die sichtbare Gleichmä-

ßigkeit, die gemessene Rauheit (Welligkeit) der Schichten liegt im Bereich von nur einigen Nanometern. Die Frage der Durchmischung der Elemente wird durch die elektronenspektroskopischen Untersuchungen beantwortet (s. Abb. 4.12).

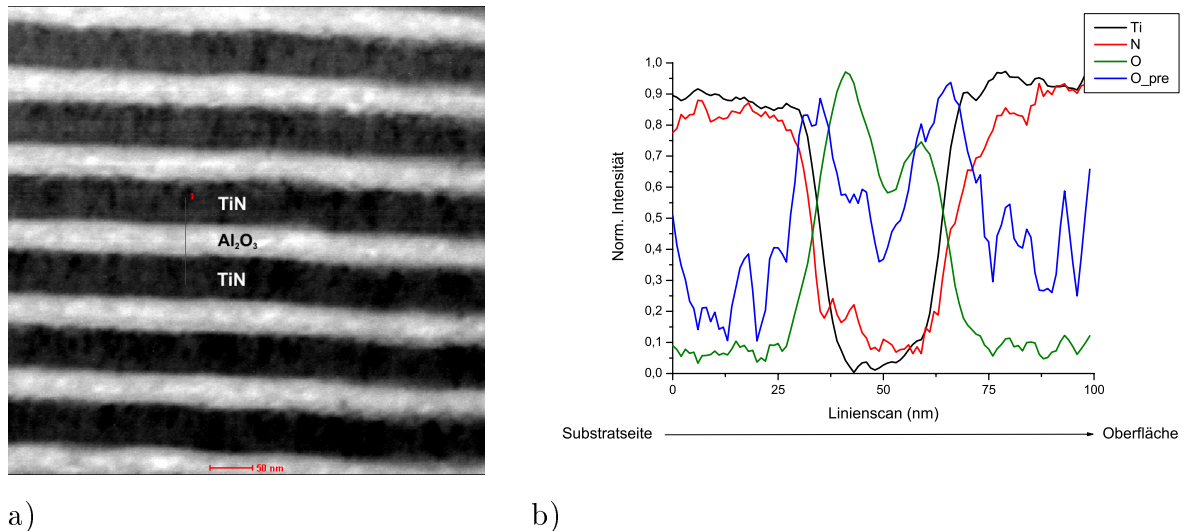


Bild 4.12: STEM-BF-Aufnahme eines $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$ -Multischichtsystem-Bereichs 849I:

- a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 1 Al_2O_3 - und zwei halben TiN -Schichten (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N, entlang der rot eingezeichneten Linie

Dies ergab, dass die unerwünschte Aufoxidierung der Grenzflächen weiterhin stattfindet, allerdings nur bis in einer Tiefe von etwa 4-5 nm. Diese Ergebnisse brachten eine neue Versuchsidee.

Angenommen, dass die Aufoxidierung der Schichtgrenzflächen durch den während der Schichtabscheidung aktivierten Sauerstoff verursacht wird, beziehungsweise durch in dem Reaktor zurückgebliebene Restgase, scheint es sinnvoll zu sein, die Schichtabscheidungsparameter zu verändern, indem man als erstes nur die Spülungszeiten verlängert. Die nächsten zwei Schichtsysteme (beide $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$ -Multischichten, einmal Al_2O_3 direkt abgeschieden und einmal "Zwei-Stufen-Prozess") werden mit verdoppelten Zwischenspülungszeiten ($t_{\text{Spülung}} = 6 \text{ min}$) hergestellt.

4.2.1.4 Faktoranalyse an Multischichten mit Spülungen nach der Abscheidung der TiN und Al_2O_3 Schichten

Die mit zusätzlichen Zwischenspülung hergestellten Schichtsysteme zeigen hinsichtlich der Aufoxidierung ein besseres Verhalten. Durch die kombinierte Faktoranalyse ist es gelungen, das gemessene Signal in den Kapitel 3 erklärten 3 Hauptkomponenten aufzuteilen (Verlauf in der Abbildung 4.13, es wurden Konzentrationsverläufe des Sauerstoffs, des Sauerstoff- Prepeaks als auch die 'Konzentration' des Untergrunds aufgezeichnet).

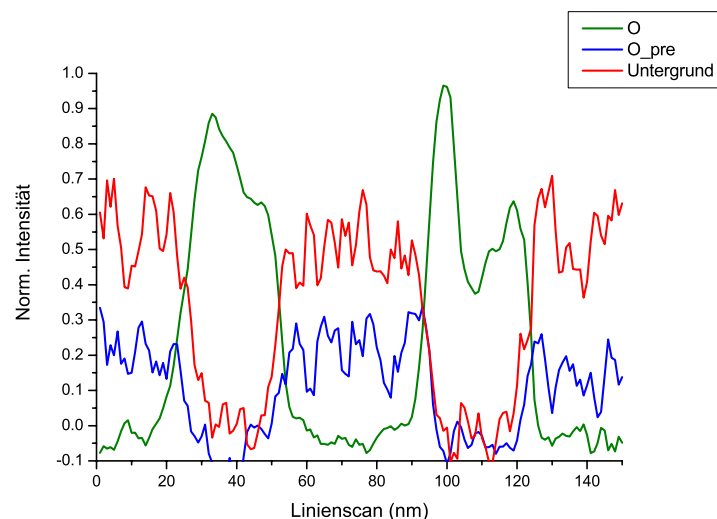


Bild 4.13: Verlauf des Sauerstoff-Intensitätsprofils in dem Schichtsystem 848I mit dem Verlauf des Untergrundsignals, abgetrennt durch die kombinierte FA

Die entsprechenden berechneten Kanten sind in der Abbildung 4.14) präsentiert. Die dritte Komponente (Untergrund) ist laut der Faktoranalyse etwa doppelt so hoch wie die TiO_2 -Intensität, das bedeutet, dass TiO_2 nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein kann und die ausgelesene Intensität nur vom Untergrund herrührt.

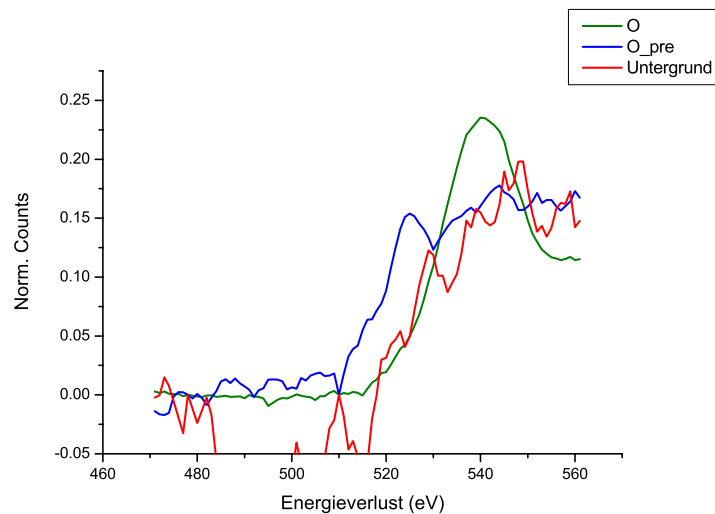


Bild 4.14: Die durch kombinierte FA berechneten Kantenformen der zwei Sauerstoffkomponenten und des Untergrunds

Die Kantenfeinstruktur der gemessenen Spektren zeigte auch nur ein sehr geringen Anteil an TiO_2 . Die Aussage, die an Hand dieser Tatsachen bei diesen Schichtsystemen zu treffen ist, heißt, dass die TiN Schichten sowohl bei den Multilagensystemen mit direkt abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten als auch bei Systemen mit zweistufig hergestellten Al_2O_3 -Schichten ein verbessertes Oxidationsverhalten (die Grenzflächen werden weniger aufoxidiert) an beiden Seiten der Schichten (sowohl auf die Oberflächenseite als auch auf die Substratseite) zeigen.

4.2.1.5 Multischichtlagen mit verlängerten Spülungen nach der Abscheidung von TiN und Al_2O_3 -Schichten

Die nächsten zwei Schichtsysteme (beide TiN- Al_2O_3 -Multischichten, einmal Al_2O_3 direkt abgeschieden und einmal "Zwei-Stufen-Prozess") wurden mit verdoppelten Zwischenspülungszeiten ($t_{\text{Spülung}} = 6 \text{ min}$) hergestellt (siehe Tabelle 4.9 und Tabelle 4.11). Als erstes wurde das Schichtsystem mit der direkten Al_2O_3 -Abscheidung hergestellt. Alle Parameter der Schichtherstellung, verglichen mit den Parametern in der Tabelle 4.5, wurden ausser die Dauer der Wasserstoff- Argon-Plasmaspülung identisch gehalten. Die Skizze des Probenquerschnittes ist dementsprechend die gleiche wie bei dem Schichtsystem 848I, gezeigt in der Abbildung 4.9 a (TiN-Abscheidung, Spülung, Al_2O_3 -Abscheidung, Spülung).

In der Abbildung 4.15 a) wird eine TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des Schichtsystems gezeigt, die Abbildung 4.15 b) präsentiert die Korngrößenverteilung. Aus dem TEM-Hellfeldbild geht hervor, dass dieses System weiterhin gegen Rissbildung in der Al_2O_3 -Schichten anfällig ist, die Korngrößenbestimmung brachte die Bestätigung der in der Länge verstreckter Kristallitenbildung. Weitere für das Schichtsystem charakteristischen Größen sind in der Tabelle 4.8 zusammengefasst.

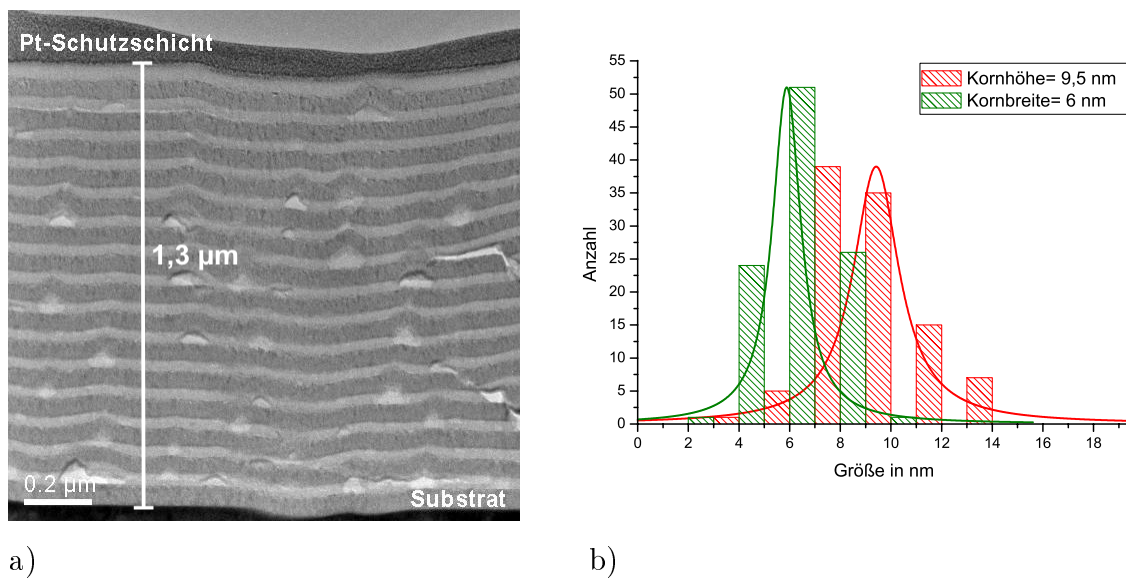


Bild 4.15: a) Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$ -Multischichtsystems mit 15 Wechschelichten (891I) b) Korngrößenbestimmung durch

| Einzelschicht | TiN | Al_2O_3 |
|--------------------|---------------|-------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 58 nm | 34 nm |
| Korngröße | 9,5 nm x 6 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | 1,3µm | |

Tabelle 4.8: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 891I

Die durchgeführten EELS-Untersuchungen zeigen, dass eine Sauerstoffdurchmischung an den Grenzflächen weiterhin vorhanden ist. Anhand des Konzentrationsverlaufes der Elementen (s. Abbildung 4.16 b) ist sichtbar, dass der Sauerstoff in etwa 10 nm Tiefe in die TiN-Schicht eindiffundiert ist. Das Verlauf der Sauerstoff-Prepeak-Konzentration zeigt eine deutliche Präsenz an der Substratseite der TiN-Schichten.

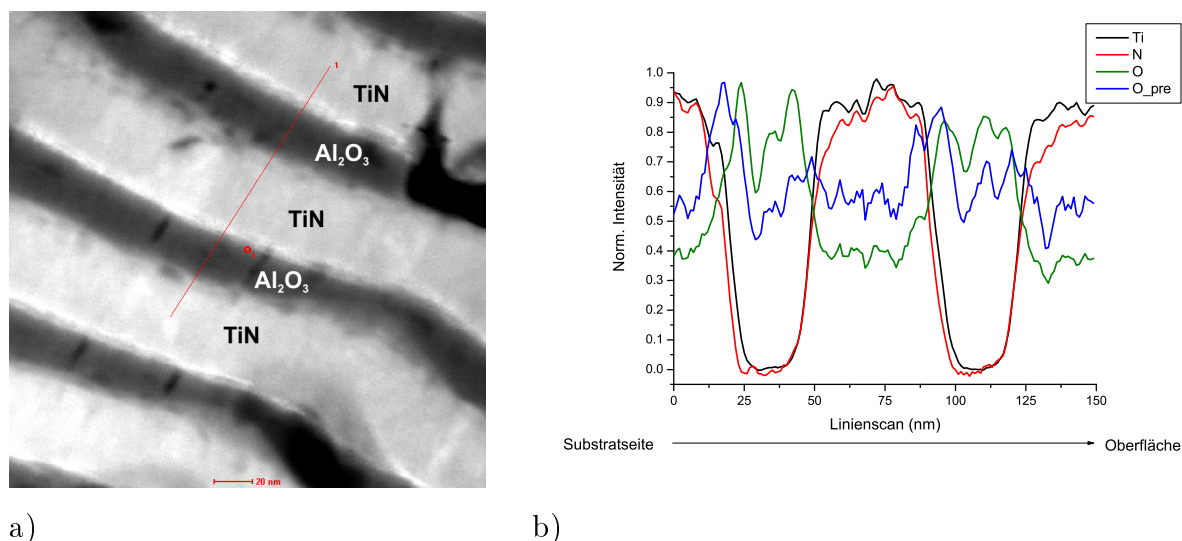


Bild 4.16: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al₂O₃-Multischichtsystem-Bereichs (891I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Al₂O₃- und TiN-Schichten (Maßstab 20 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

Das nächste untersuchte System ist eine TiN-Al₂O₃-Schichtfolge, die zweistufig abgeschiedenen Al₂O₃-Schichten beinhaltet. Die Skizze des Abscheidungsprozesses ist äquivalent zu dem in der Abbildung 4.11 a) gezeigten (TiN-Abscheidung, Spülung, Aluminium-Schicht-Abscheidung, Sauerstoffbehandlung und Spülung). Die Parameter der Schichtabscheidung sind in der Tabelle 4.9 zusammengefasst.

| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|-----------|--------------------|----------------|-----|-------------------|-----|----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | O ₂ | | | |
| TiN | 980 | 87 | 442 | 3,2 | - | - | 1 | 0,8 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,75 | 1,7 |
| Al | 849 | - | 442 | - | 6 | - | 1 | 1,2 | 1,7 |
| Oxidation | - | - | - | - | - | 476 | 5 | 1,63 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,75 | 1,7 |

Tabelle 4.9: Geänderte Abscheidungsparameter der individuellen Schichten

Das hergestellte Schichtsystem ist in der Abbildung 4.17 a) dargestellt. Die TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme zeigt ein Multischichtsystem mit klarem Schichtverlauf, gut trennbaren Einzelschichten und lokalen Störungen, die anscheinend durch die Unebenheiten des Substrats hervorgerufen worden sind. Die Einzelschicht-

dicken des Systems sind in der Größenordnung wie bei dem Multischichtfolge mit direkt abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten ($\text{TiN} \approx 50 \text{ nm}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 30 \text{ nm}$). Die gemessenen Korngrößen, dargestellt in der Abbildung 4.17 b), sind auch in derselben Größenordnung.

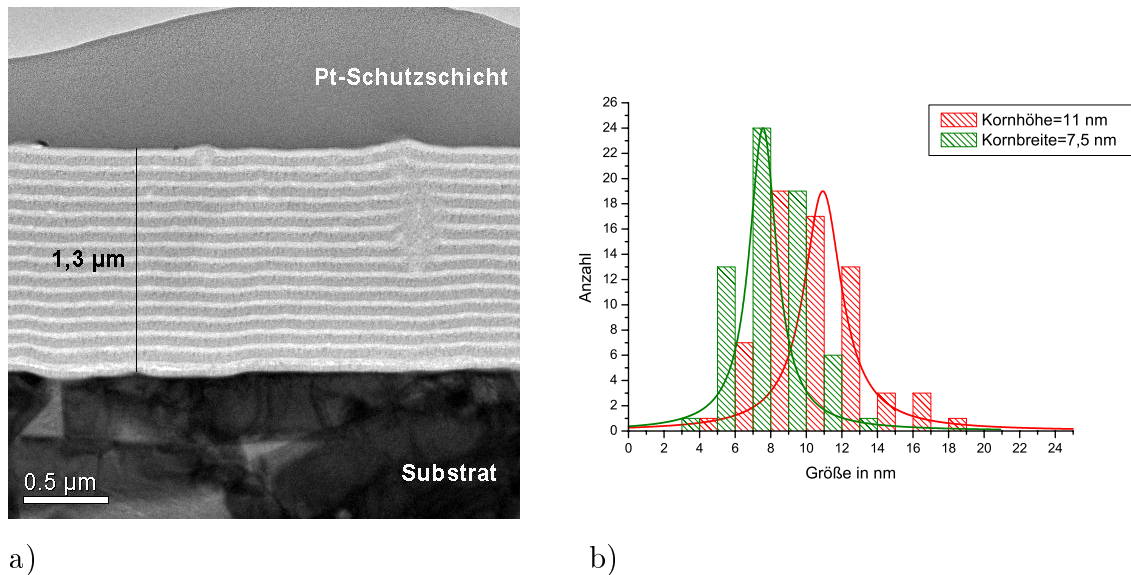


Bild 4.17: a) Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$ -Multischichtsystems mit 15 Wechselschichten (888I) b) Korngrößenbestimmung durch

Diese aus der Bildanalyse stammenden Daten sind in der Tabelle 4.10 zusammengefasst.

| Einzelschicht | TiN | Al_2O_3 |
|--------------------|-----------------|-------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 60 nm | 30 nm |
| Korngröße | 11 nm x 7,50 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | 1,3µm | |

Tabelle 4.10: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 888I

Die TEM-Aufnahmen zeigten, dass das Multischichtsystem über scharf begrenzte Interface-Bereiche verfügt, anhand der Auswertung der EELS-Untersuchungen konnte man aber feststellen, dass diese Bereiche weiterhin von Sauerstoff-Einlagerungen dominiert werden, allerdings nur in einigen Nanometer Tiefe. Die in der Abbildung 4.18 b) präsentierte Konzentrationsverlaufkurve schildert, dass es in dem Oxida-

tionsverhalten der TiN-Schichten in diesem Fall keinen bevorzugten Grenzbereich gibt, sowohl die Substratseite als auch die Oberflächenseite der TiN-Schichten wurden oxidiert.

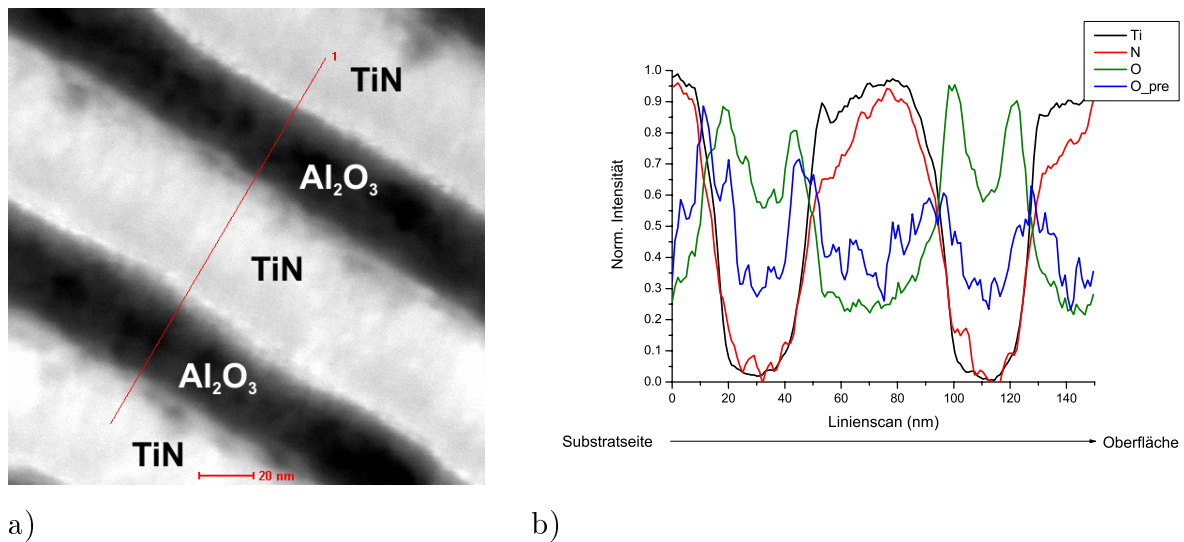


Bild 4.18: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN- Al_2O_3 -Multischichtsystem-Bereichs (888I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Al_2O_3 - und zweieinhalb TiN-Schichten (Maßstab 20 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

4.2.1.6 Faktoranalyse an Multischichten mit verlängerten Spülungen

Bei den Multischichtsystemen mit verlängerten Spülungen für die Vermeidung der Aufoxidation an den Substratoberflächen erkennt man durch die faktoranalytische Methode folgende Merkmale: bei Multischichten, die direkt abgeschiedene Al_2O_3 -Schichten enthalten, werden die Bereiche der TiN-Schichten weiterhin von Untergrundsignalen beherrscht, aber die Formänderung der O-K Kante in dem Spektrumverlauf ist deutlich zu erkennen, und außerdem liefert die Faktoranalyse auch die zwei verschiedenen Formen des Peaks. Die Erkenntnisse anhand der FA sind die folgenden: in den Grenzbereichen der Multischichten wurde weiterhin TiO_2 detektiert, jedoch in einem geringeren Anteil als bei den vorigen Schichtsysteme. Durch die Untergrund-Problematik ist das Verlauf des Sauerstoff-Prepeaks allerdings nicht sehr eindeutig. Die Tiefe der Aufoxidierung ist an den gemessenen Spektren abzulesen.

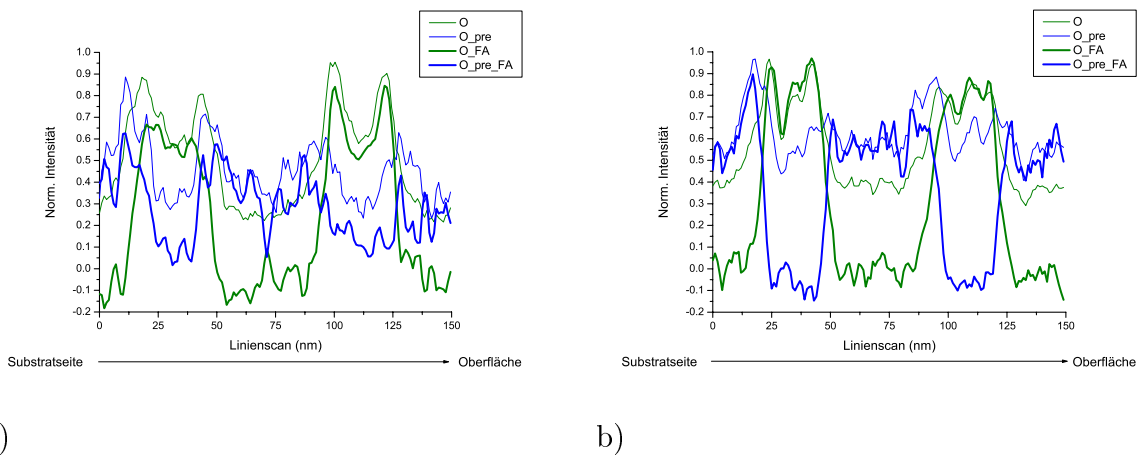


Bild 4.19: a) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 888I
 b) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 891I
 (dünn=gemessene Kurven, dick=durch die FA berechnete Kurven)

Bei den Multischichtsystemen, die zweistufig hergestelltes Al_2O_3 enthalten, wird durch die Faktoranalyse und durch die Verfolgung der Peakveränderung in den EELS-Linienscan-Messungen festgestellt, dass die Grenzbereiche der Schichten unsymmetrisch aufoxidiert sind und zwar sind die oberflächenseitig liegenden Grenzbereiche der TiN-Schichten etwa 10 nm breit oxidiert, während die substratseitig liegenden nur in einer ≈ 5 nm breiten Region Sauerstoff enthalten. Diese Maße folgen aus den faktoranalytischen Berechnungen. Diskutierbar ist die durch die FA gezeigte Intensität des Prepeaks in der Region der TiN-Schichten. Da dort messbedingte Untergrundintensitäten mitberechnet wurden, ist die Intensität in diesem Bereich als Rauschen zu betrachten.

4.2.2 Schichtsysteme mit verringerter Einzelschichtdicke

Wie im Kapitel 3 erklärt, sind wegen erwarteter besserer Schichteigenschaften Multischichtsysteme mit verringerter Einzelschichtdicke hergestellt worden. Im ersten Schritt ist die Verringerung der Einzelschichtdicke durch die Verkürzung der Abscheidezeiten realisierbar. Da durch die Verlängerung der Spülzeiten doch Teilerfolge im Bereich des Oxidationsverhaltens festgestellt werden konnten, wurden die nächsten Systeme mit der Zwischenspüldauer von 6 min hergestellt. Die Komponentenzusammensetzung der auf diese Art (verringerte Einzelschichtdicke) produzierten Multilagensysteme sind in der Tabelle 5.1 zusammengestellt, beginnend

von dem System 894 bis 1060. Die Schichtsysteme wurden mit den bisher vorgestellten Methoden charakterisiert.

| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|--------------------------------|--------------------|----------------|-----|-------------------|-----|----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | ml/min | | | | | | | | |
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | O ₂ | | | |
| TiN | 980 | 87 | 442 | 3,2 | - | - | 0,5 | 0,74 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,75 | 1,7 |
| Al ₂ O ₃ | 456 | - | 442 | - | 6 | 70 | 1,5 | 0,85 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,65 | 1,7 |

Tabelle 4.11: Abscheideparameter der individuellen Schichten, mit zusätzlicher Zwischenspülung

Das erste untersuchte Schichtsystem ist eine TiN-Al₂O₃-Multilage, in dem die Al₂O₃-Schichten durch die direkte Schichtherstellungsprozedur aufgebracht wurden (Die Abscheidungszeiten für dieses System waren 0,5 min für die TiN-Schicht, 1,5 min für die Al₂O₃-Schicht, Aufbau der Probe: TiN-Abscheidung, Spülung, Al₂O₃-Abscheidung, Spülung). Weitere Parameter der Herstellungsschritte sind in der Tabelle 4.11 zusammengestellt.

Durch die verkürzten Abscheidungszeiten ist eine Multischichtlage von etwa 0,77 μm Gesamtschichtdicke entstanden. Die elektronenmikroskopische Bildanalyse zeigte, dass diese kürzere Abscheidezeiten auch ausreichend sind, um die gebrauchte Leistung des Gasplasmas zu erreichen. Die TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahmen in der Abbildungen 4.20 und 4.21 a) zeigen, dass der Schichtverlauf sehr gleichmäßig und in den amorphen Al₂O₃-Schichten keine Rissbildung vorhanden ist.

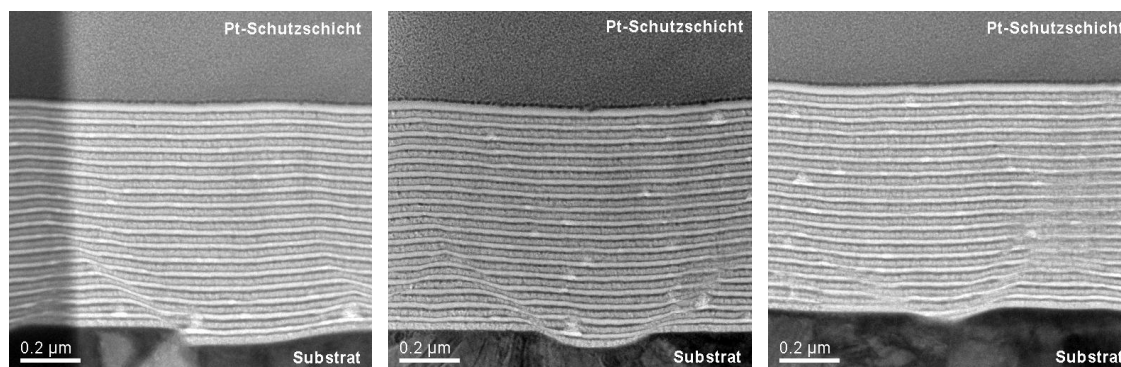


Bild 4.20: Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahmen des TiN-Al₂O₃-Multischichtsystems mit 17 Wechselschichten (894I)

Ein besonderer Aspekt zeigt sich in den Aufnahmen dieses Systems: die Unebenheiten des Substrats, die trotz vorsorglicher Hochpolitur noch vorhanden sind, werden nur von den ersten paar Schichten abgebildet, die nächsten scheinen diese auszugleichen, die Schichten sind aufgewachsen, ohne die Störungen des Substrats in den ganzen Breite des Systems zu widerspiegeln, eine Tendenz zur Nivellierung der Wachstumsstörungen ist zu beobachten. Dies ist in der Abbildung 4.21 a) zu beobachten, aber weitere Aufnahmen von anderen Objektstellen liefern den Beweis dafür, dass dies kein Einzelphänomen ist (s. Abb. 4.20).

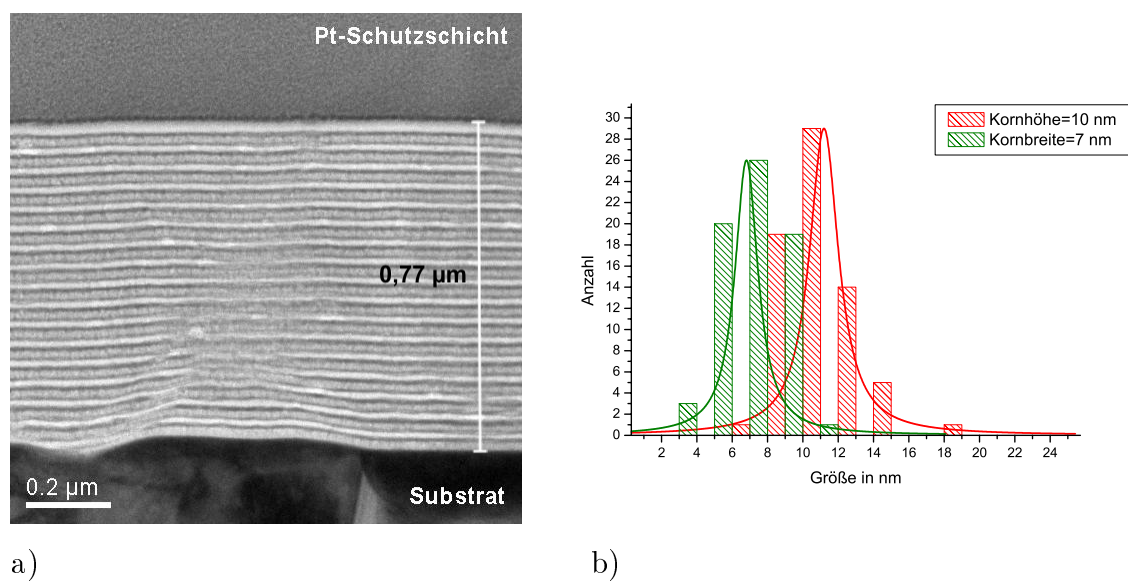


Bild 4.21: a) Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des TiN- Al_2O_3 -Multischichtsystems mit 17 Wechselschichten (894I) b) Korngrößenbestimmung

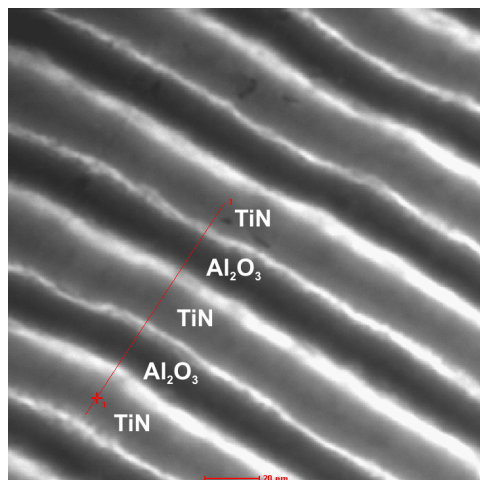
Die vorgenommene Bildbearbeitung erbrachte folgende für das Schichtsystem charakteristische Werte heraus: die TiN-Schichten sind nach wie vor kristallin, die Einzelschichtdicke beträgt ≈ 30 nm, die Al_2O_3 -Schichten sind amorph und haben eine Einzelschichtdicke von etwa 17-18 nm. Die Korngrößenverteilung ist laut Abbildung 4.21 b) eigentlich unverändert geblieben (s. Tab. 4.12). Die computerunterstützte Messung der Einzelschichtdicke liefert auch die Rauheit der Schichten, die bei diesem System zwischen 0,7-1 nm liegt.

Aus dem Verlauf der Elementenkonzentration in der Abbildung 4.22 b) ist abzulesen, dass die TiN-Schichten völlig durchoxidiert sind. Es ist anzunehmen, dass man auf die Grenze der Einzelschichtdicke gestoßen ist, mindestens im Falle der TiN- Al_2O_3 -Multischichten mit direkt abgeschiedenen Al_2O_3 . Die bisher untersuch-

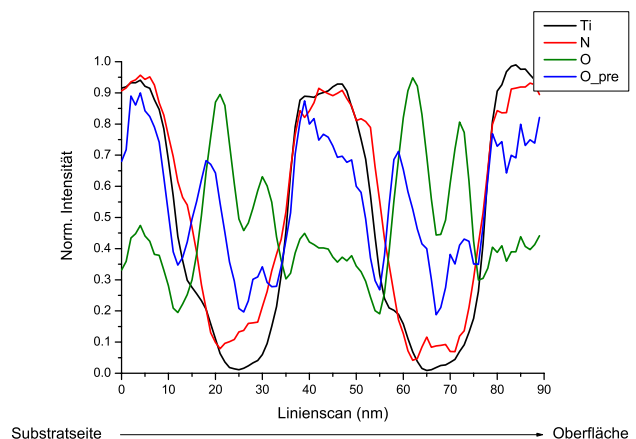
| Einzelsschicht | TiN | Al ₂ O ₃ |
|--------------------|--------------|--------------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 32 nm | 17,5 nm |
| Korngröße | 10 nm x 7 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | 0,77 μ m | |

Tabelle 4.12: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 894I

ten Multilagen zeigten auch eine Oxidation, allerdings nur an den Grenzflächen, aber durchoxidierte TiN-Schichten sind bisher nicht beobachtet worden. Die Untersuchung der Multischichten mit dem zweistufig hergestellten Al₂O₃ wird die Frage beantworten, ob mit diesen Werten die untere Grenze der Einzelschichtdicke mittels PACVD hergestellten TiN-Al₂O₃-Multischichten erreicht worden ist.



a)



b)

Bild 4.22: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al₂O₃-Multischichtsystem-Bereichs (894I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Al₂O₃- und zweieinhalb TiN-Schichten (Maßstab 20 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

Das nächste analysierte Multischichtsystem, das aus TiN- und mittels Zwei-Stufen-Prozess hergestellten Al₂O₃-Schichten aufgebaut ist und mit den neuen Parameter produziert wurde, d.h. mit verkürzten Abscheidezeiten (sinngemäß wurde die Dauer der nachträglichen plasmachemischen Oxidation auch auf die Hälfte reduziert, $t_{\text{oxidation}}=2,5$ min), ist in der Abbildung 4.23 dargestellt. Das Bild zeigt gleichmäßigen Schichtverlauf mit sauber getrennten kristallinen TiN- und amorphen

Al_2O_3 -Einzelschichten; eine Reihe von TEM-Bildern bestätigte bei dem System auch die besondere Eigenschaft der Nivellierung der Substratunebenheiten. Die Skizze der Herstellung wurde bereits in Abbildung 4.11 gezeigt, sie ist äquivalent den vorhergehenden Proben mit den Nummern 849 und 888 (Schichtfolge: TiN-Abscheidung, H_2 -Ar-Spülung, Al-Abscheidung, Sauerstoffbehandlung, H_2 -Ar-Spülung). Die Einzelschichtdicken dieses Systems sind bei der TiN-Schicht ≈ 28 nm, bei der Al_2O_3 ≈ 16 nm, etwa dieselben wie bei dem System mit direkt abgeschiedenem Al_2O_3 . Die Abbildung 4.23 b) stellt das Ergebnis der computerunterstützten Korngrößenmessung dar. Daraus ist ablesbar, dass die Verkürzung der Abscheidezeiten auch zu einer leichten Verringerung der Korngröße beiträgt. Die bisher gemessenen Größen lagen bei etwa $11 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$, hier sind die Körner nicht so langgezogen ($8 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$). Die Ergebnisse der durchgeführten Bildanalyse sind in der Tabelle 4.13 zusammengefasst.

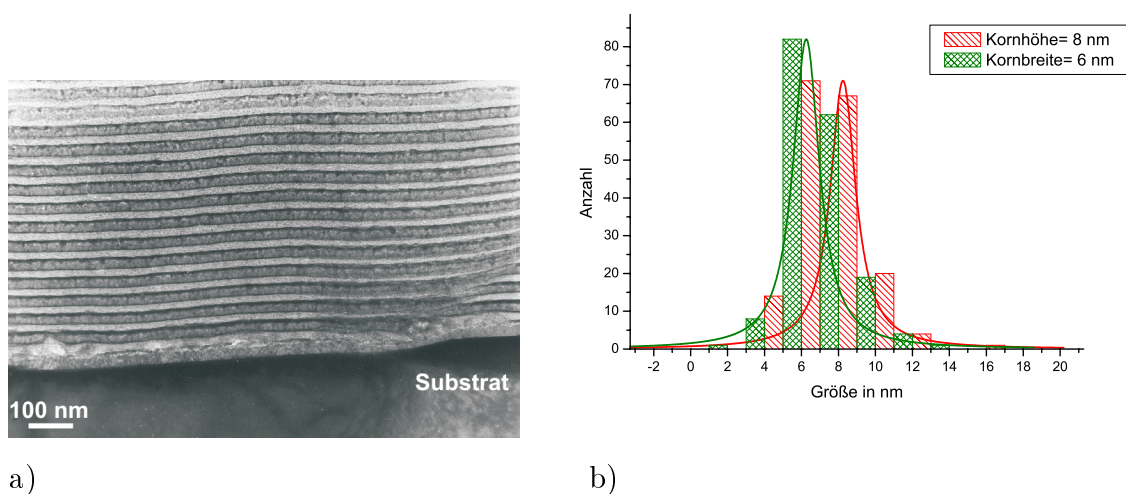


Bild 4.23: a) Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des TiN- Al_2O_3 -Multischichtsystems mit 15 Wechschichten (895I) b) Korngrößenbestimmung

| Einzelschicht | TiN | Al_2O_3 |
|--------------------|-------------------|-------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 28 nm | 16 nm |
| Korngröße | 8 nm x 6 nm | — |
| Gesamtschichtdicke | 0,7 μm | |

Tabelle 4.13: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 895I

Die nachfolgenden elektronenspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in den 25 nm dünnen TiN-Schichten eine erhöhte, von dem Sauerstoff-Prepeak stammende Konzentration messbar ist, was für uns bedeutet, dass trotz der technisch ausgezeichnet gelösten Herausforderung der Schichtherstellung in diesem Einzelschicht-dickenbereich das schon vorhandene Problem der Durchmischung der Elemente, d.h. das Eindringen des Sauerstoffs in TiN-Schichten weiterhin nicht befriedigend verhindert werden konnte. Diese Tatsache ist in Abbildung 4.24 eindrucksvoll durch den Verlauf des Sauerstoffkonzentrationsprofils dargestellt.

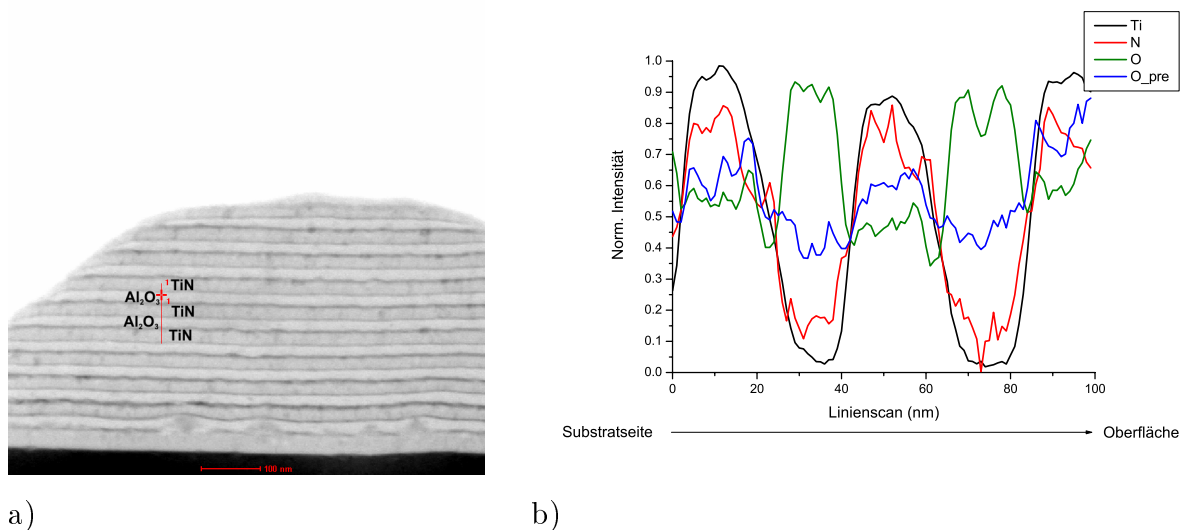


Bild 4.24: STEM-BF-Aufnahme eines TiN- Al_2O_3 -Multischichtsystem-Bereichs (895I):

- a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Al_2O_3 - und zweieinhalb TiN-Schichten (Maßstab 100 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

Die zwei letzten vorgestellten Multischichtsysteme zeigen, dass durch die drastische Verkürzung (auf die Hälfte) der Abscheidezeiten noch vernünftige Schichtfolgen herstellbar sind, die aber den gestellten Erwartungen nicht entsprechen. Die weitere Verkürzung ist deswegen auch nicht sinnvoll. Gegen die weitere Unterdrückung der Abscheidezeiten spricht auch die Tatsache, dass für die kurzen Zeiten, insbesondere bei der Abscheidung der TiN-Schichten eine bestimmte Plasma-Leistung erforderlich ist, in der Regel $0,8 \text{ W/cm}^2$. Diese Leistung ist aber bei noch kürzeren Zeiten unmöglich erreichbar. Dies bewiesen einige Fehlversuche bei der Herstellung.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Einzelschichtdicke bietet die Verringerung des eingebrachten Drucks und der Dosierung der schichtbildenden Gase.

Die nächste Versuche schildern diese Richtung der Parameteroptimierung.

4.2.2.1 Faktoranalyse an Multischichten mit verringerten Einzelschichtdicke

Es wurde angenommen, dass durch die Verringerung der Abscheidezeiten eine Verringerung der Einzelschichtdicken, und damit eine Verringerung der Aufoxidierungsbereiche erreicht werden könnte. Die Verringerung der Einzelschichtdicke wurde erreicht, aber laut der Abbildung 4.25, in der die gemessenen

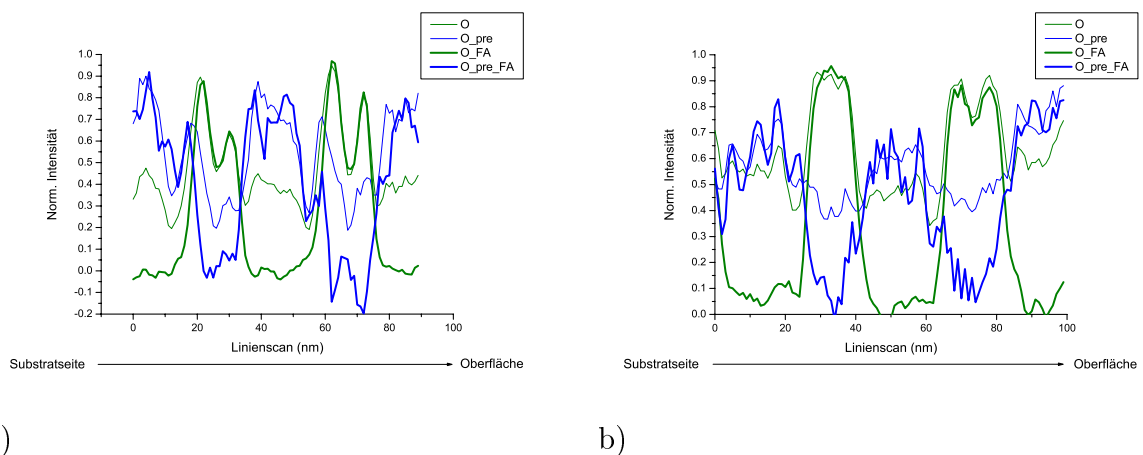


Bild 4.25: a) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 894I
 b) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 895I
 (dünn=gemessene Kurven, dick=durch die FA berechnete Kurven)

Konzentrationsprofile und die durch FA berechneten Verlaufkurven verglichen worden sind, konnte das gewünschte Ergebnis leider nicht entnommen werden. Beide Schichtsysteme (TiN mit direkt und zweistufig hergestellten Al_2O_3 Schichten) zeigen ein ähnliches Oxidationsverhalten: die TiN-Schichten sind in der vollen Breite durchoxidiert, das heißt, die gewünschte Vermeidung der Aufoxidierung wurde nicht erreicht. Ein technischer Erfolg dieses Schrittes ist jedoch die saubere Abscheidung von Schichten mit einer geringen Einzelschichtdicke.

4.2.3 Multilagen mit verringerter Einzelschichtdicke durch Druck- und Dosierungsversenkung

Die Untersuchungen an TiN- Al_2O_3 -Multischichten zeigten, dass durch die zwei verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten des Al_2O_3 (direkt und "Zwei-Stufen-Prozess")

Schichten mit verschiedenen Eigenschaften produziert werden konnten. Die Multischichtsysteme, die "zweistufig" hergestellte Al_2O_3 -Schichten enthalten, sind glatter, die Durchmischung der schichtbildenden Elementen ist nicht so stark, die Schichten neigen nicht zur Rissbildung. Dagegen schneiden direkt abgeschiedenes Al_2O_3 -enthaltende Schichten in dieser Hinsicht schlechter ab, weil vorwiegend in diesen Schichtsystemen die unerwünschte Rissbildung beobachtet werden konnte. Es ist angemessen, dass man weiter nur mit den optimierten Schichtfolgen und mit den optimierten Parametern arbeitet. Die Versuche, Schichtsysteme mit Schichtdicken im 20-25 nm-Bereich durch Verringerung des Drucks und der Dosierung herzustellen, sind daher nur an dem Multischichtsystem mit dem "zweistufigen Al_2O_3 -Herstellungsprozess" erfolgt. Die Parameter der Schichtherstellungsschritte sind in der Tabelle 4.14 vorgestellt.

| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|-----------|--------------------|----------------|------|-------------------|-----|----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | ml/min | | | | | | | | |
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | O ₂ | | | |
| TiN | 390 | 87 | 98,3 | 3,2 | - | - | 0,5 | 0,116 | 0,68 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,67 | 1,7 |
| Al | 849 | - | 442 | - | 6 | - | 0,5 | 1,1 | 1,7 |
| Oxidation | - | - | - | - | - | 476 | 2,5 | 1,65 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,67 | 1,7 |

Tabelle 4.14: Geänderte Abscheidungsparameter der individuellen Schichten

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die erforderliche Plasmaleistungsdichte von $0,8 \text{ W}/\text{cm}^2$ bei TiN-Abscheidung nicht erreicht worden ist. Als Ursache dafür könnte die extrem kurze Abscheidungszeit von 30 Sekunden bei der TiN-Abscheidung verantwortlich sein. Die viel schwächere Plasmaleistung ist in der Schichtmorphologie auch wiedererkennbar. Die Abbildung 4.26 a) zeigt ein Beispiel.

Die analytischen Untersuchungen (Konzentrationsverlauf der Elemente in Abbildung 4.26 b) dargestellt) bestätigen das Ergebnis der konventionellen TEM-Aufnahmen: die schichtbildenden Elemente sind durchgemischt, es ist keine saubere Multischichtfolge entstanden. Durch die Wiederholung des Versuches ist es jedoch gelungen, eine saubere Schichtfolge herzustellen. Die Parameter der Schichtabscheidung sind identisch denen in der Tabelle 4.14 vorgestellten. In der Abbildung 4.27 a) ist eine TEM-Hellfeldaufnahme eines ausgewählten Bereiches der Multischichtfolge zu sehen, mit rauen Schichtgrenzbereichen. Durch die Verringerung des Druckes

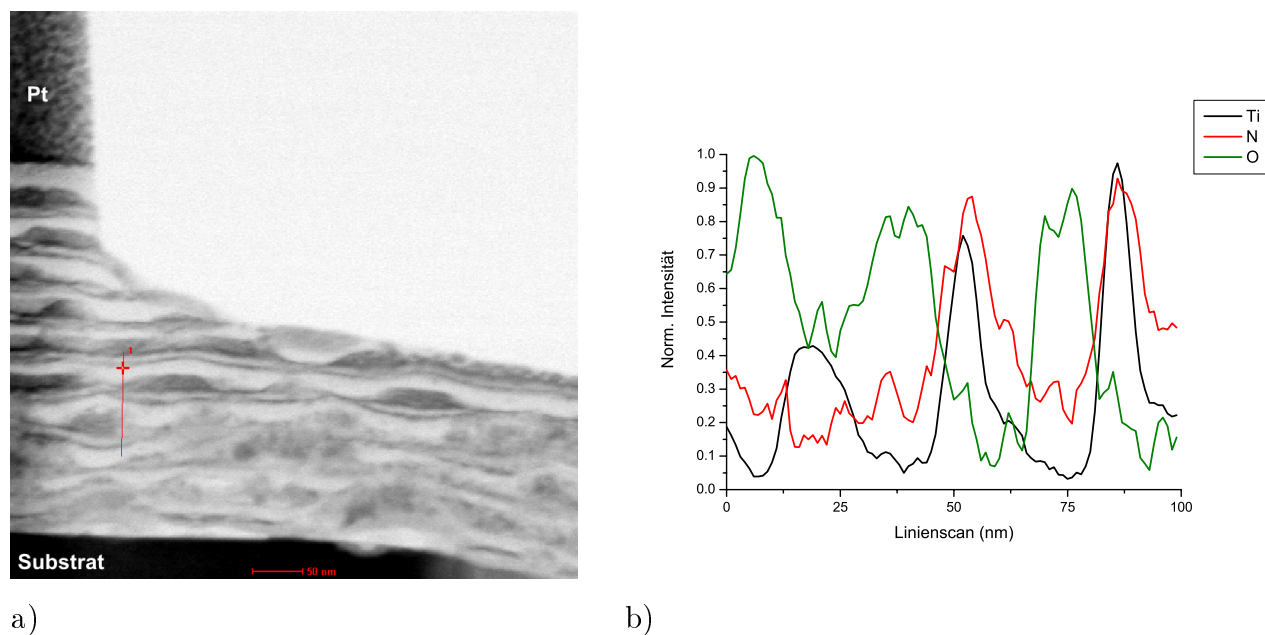


Bild 4.26: STEM-BF-Aufnahme eines TiN-Al₂O₃-Multischichtsystem-Bereichs (999I):

a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

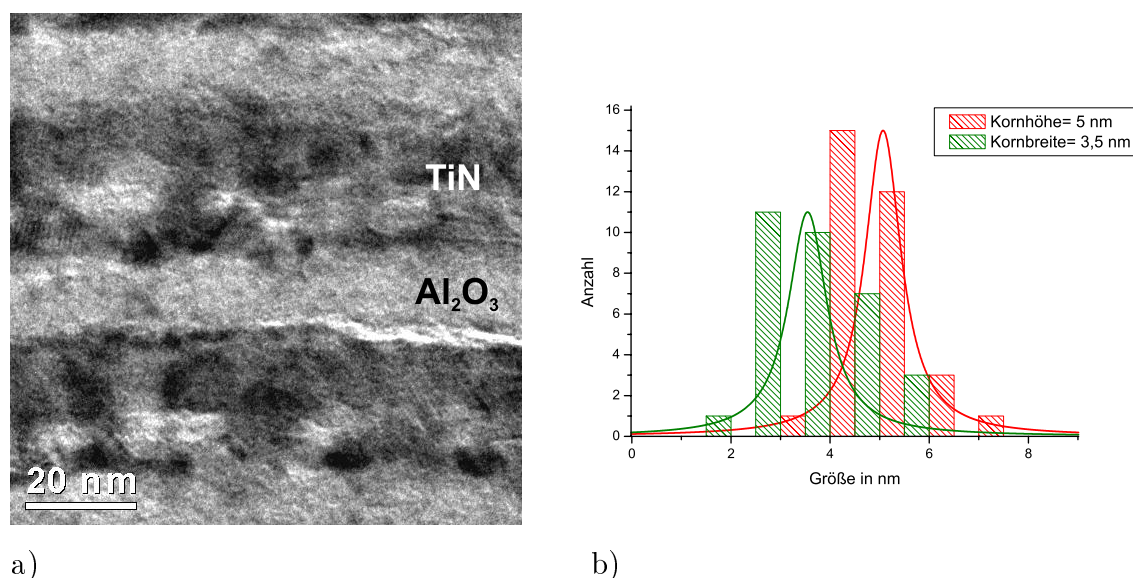
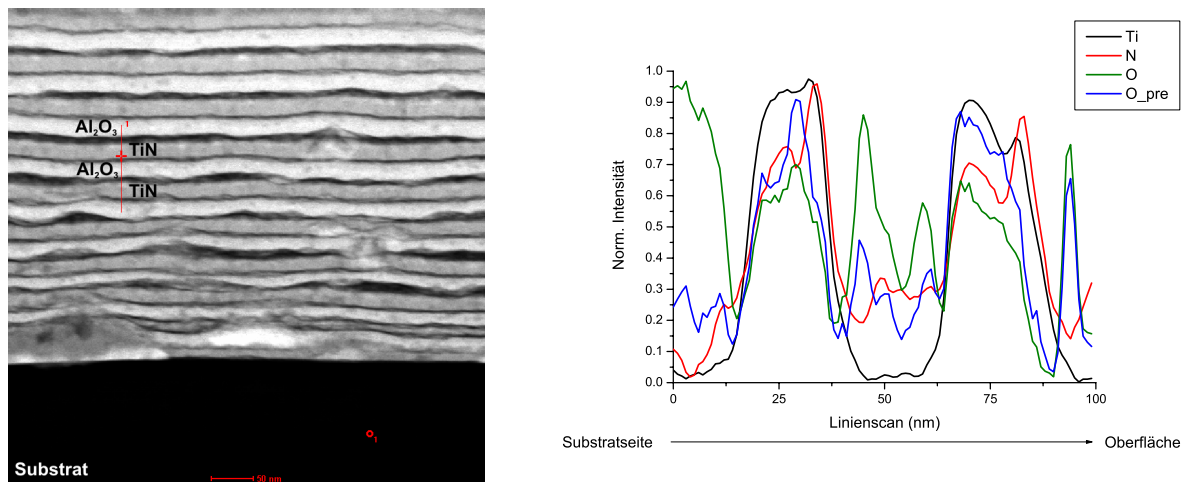


Bild 4.27: a) Konventionelle TEM-Hellfeld-Detailaufnahme des TiN-Al₂O₃-Multischichtsystems (1003I) b) Korngrößenbestimmung

bei der Abscheidung der TiN-Schichten konnten kleinere Kristallite (5 nm×3,5 nm) und dünne Einzelschichten (TiN ≈ 27 nm, Al₂O₃ ≈ 13 nm) hergestellt werden, wie das aus der Abb. 4.27 b) er-

sichtlich wird, allerdings, wie aus einer Übersichtsaufnahme des Systems hervorgeht, präsentiert in der Abbildung 4.28 a),



a)

b)

Bild 4.28: STEM-BF-Aufnahme eines TiN- Al_2O_3 -Mulitschichtsystem-Bereichs (1003I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Wechsel-schichten (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

zeigt diese Multischichtfolge einen unregelmäßigen Schichtverlauf, die Grenzflächen sind rau und teilweise durchgemischt.

Das in der Abbildung 4.28 b) gezeigte Konzentrationsprofil der Elemente Ti, N und O ist aussagekräftiger, der Verlauf der Sauerstoffkonzentration zeigt eine völlig durchoxidierte TiN-Schicht.

Die charakteristischen Größen dieses Schichtsystems sind in der Tabelle 4.15 dargestellt.

| Einzelschicht | TiN | Al_2O_3 |
|--------------------|---------------|-------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 27 nm | 13 nm |
| Korngröße | 5 nm x 3,5 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | 400 nm | |

Tabelle 4.15: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1003I

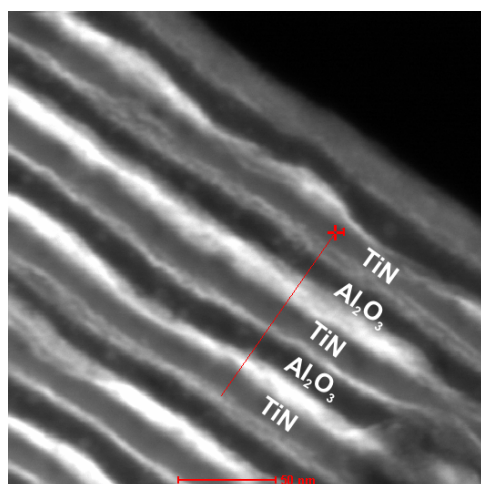
Durch weitere Versuche (Drucksenkung bei der TiN-Abscheidung) konnte eine bessere Leistungsdichte erreicht werden und dasselbe Schichtsystem noch einmal

hergestellt werden. Die Parameter dieses Abscheideprozesses befinden sich in der Tabelle 4.16.

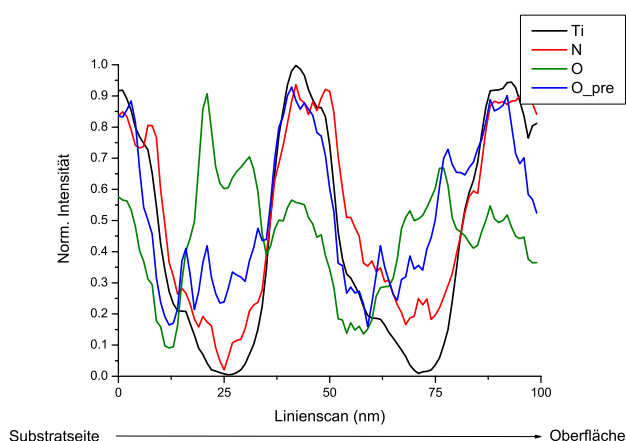
| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|-----------|--------------------|----------------|------|-------------------|-----|----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | O ₂ | | | |
| TiN | 390 | 87 | 98,3 | 3,2 | - | - | 0,5 | 0,71 | 0,5 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,76 | 1,7 |
| Al | 849 | - | 442 | - | 6 | - | 0,5 | 1,1 | 1,7 |
| Oxidation | - | - | - | - | - | 476 | 2,5 | 1,7 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,73 | 1,7 |

Tabelle 4.16: Optimierte Parameter für die Abscheidung dünner Einzelschichten durch Verminderung des Drucks und der Dosierung

Eine Übersichtsaufnahme des Schichtsystems ist in der Abbildung 4.29 a) dargestellt. Daraus ist festzustellen, dass die Schichten über einen breiten und unregelmäßig laufenden Grenzbereich verfügen, dadurch variiert die Einzelschichtdicke sehr stark, die gemessene Dicken sind für die kristallinen TiN-Schichten ≈ 40 nm, für die amorphen Al₂O₃-Schichten ≈ 15 nm.



a)



b)

Bild 4.29: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al₂O₃-Multischichtsystem-Bereichs (1060I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 3 Wechelschichten (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

Die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung und der Auswertung der TEM-

Aufnahmen sind in der Tabelle 4.17 übersichtlich dargestellt.

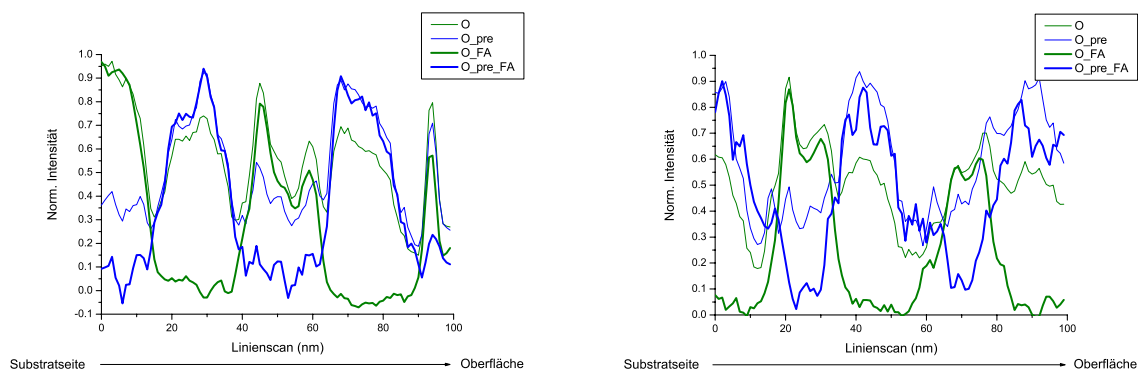
| Einzelschicht | TiN | Al ₂ O ₃ |
|--------------------|---------------|--------------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 36 nm | 14 nm |
| Korngröße | 6 nm x 4,5 nm | – |
| Gesamtschichtdicke | ≈ 400 nm | |

Tabelle 4.17: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1060

Durch Verringerung der Dosierung und des Druckes sind Korngrößen in Nanometerbereich problemlos zu erreichen, allerdings erweisen sich die allzu dünnen Einzelschichten als nicht stabil. Die elektronenspektroskopischen Linienscans zeigen eine ungleichmäßige Elementverteilung an den Grenzbereichen, eine starke Oxidation der TiN-Schichten ist in den Konzentrationsprofilen erkennbar, ein ausgewähltes Beispiel ist in der Abbildung 4.29 b) dargestellt.

4.2.3.1 Faktoranalyse an Multischichten mit verringerten Einzelschichtdicke durch Druck- und Dosierungssenkung

Die Verringerung der Einzelschichtdicke durch die Druck- und Dosierungssenkung brachte sehr dünne Einzelschichten, aber die Aufoxidierung der TiN-Schicht konnte nicht unterdrückt werden. Durch die FA lassen sich die zwei verschiedenen



a)

b)

Bild 4.30: a) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 1003I

b) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 1060I

(dünn=gemessene Kurven, dick=durch die FA berechnete Kurven)

Sauerstoff-Peakformen weiterhin gut trennen; sowohl in den gemessenen EELS-Spektren und Linienscans als auch an Hand der mit FA berechneten Kurven zeigte sich eine Durchoxidierung der TiN-Schichten in der ganze Einzelschichtbreite. Dies demonstrieren in den Abb. 4.30 gezeigten berechneten Konzentrationsprofile.

4.2.4 TiN-AlON und TiAlN-(Ti,Al)ON Multischichtsysteme

Durch gezielten Einbau von Nachbarkomponenten wurde versucht, das Oxidationsverhalten der Schichten zu optimieren. Dazu wurden Multischichtsysteme bestehend aus TiN-AlON bzw. TiAlN-(Ti,Al)ON Schichten hergestellt. Die Parameter der Schichtherstellungsprozedur sind in der Tabelle 4.18 zusammengestellt.

| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|---------|--------------------|----------------|-----|--|---|----|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | H ₂ | N ₂ | Ar | ml/min TiCl ₄ HCl O ₂ | | | | | |
| TiN | 980 | 87 | 442 | 3,2 | - | - | 1 | 0,8 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,76 | 1,7 |
| AlON | 457 | 87 | 442 | - | 6 | 70 | 3 | 0,83 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | 6 | 0,73 | 1,7 |

Tabelle 4.18: Optimierte Parameter für die Abscheidung von TiN-AlON-Multischichten

Es wurden verlängerte Spülungszeiten benutzt aber keine Verringerung der Dosierung und des Drucks vorgenommen (TiN-Abscheidung 1 min, AlON-Abscheidung 3 min, H₂-Ar-Spülung 6 min). In der Abbildung 4.31 a) wird eine konventionelle TEM-Hellfeldaufnahme des Multischichtsystems mit 20 Wechschelschichten dargestellt. Der abgebildete Schichtverlauf zeigt AlON-Schichten, die von zahlreichen lochartigen Störungen und Rissen dominiert werden, und TiN-Schichten mit einer ausgeprägten Welligkeitsstruktur in den Grenzflächenbereichen, die anscheinend sowohl die Unebenheiten des AlON als auch des Substrats widerspiegeln. Die Einzelschichtdicken des Systems sind in einer Größenordnung mit denjenigen Schichtdicken, die bei der Herstellung von TiN-Al₂O₃-Systeme mit gleichen Abscheidezeiten beobachtet worden sind (TiN \approx 50 nm, AlON \approx 40 nm). Die computerunterstützte Ausmessung der TiN-Kristallitgrößen ergab Korngrößen von 8 nm \times 6 nm, dargestellt in der Abbildung 4.31 b). Durch HRTEM- (High-Resolution TEM) Abbildungen ist nachweisbar, dass die TiN-Schichten kristallin, die AlON-Schichten dagegen

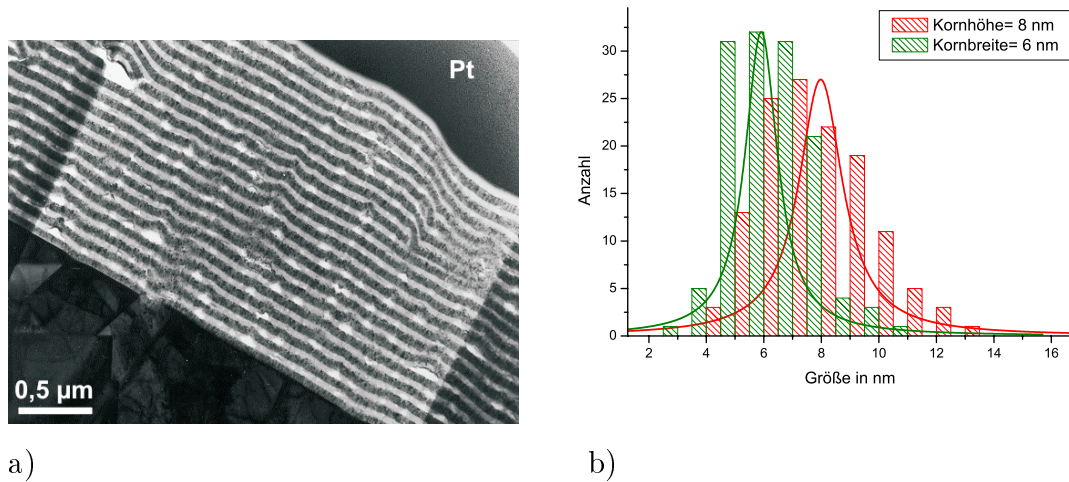


Bild 4.31: a) Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des TiN-AlON-Multischichtsystems mit 20 Wechselschichten (907I) b) Korngrößenbestimmung

überwiegend amorph sind, mit einigen kleinen kristallinen Bereichen (s. Abbildung 4.32).

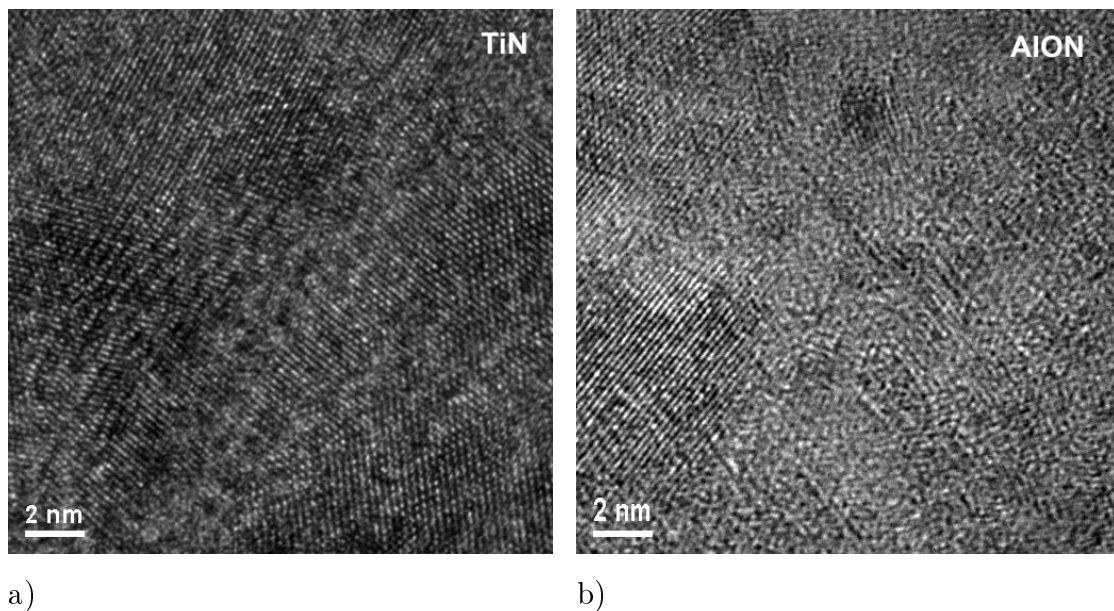


Bild 4.32: HRTEM-Aufnahme: a) eines Bereichs in einer TiN-Schicht b) AlON-Schicht: Kristallite in amorpher Matrix

Die Auswertung von einer Vielzahl von EELS-Linienscans brachte das Ergebnis, dass auch bei diesem Schichtsystem beide Seiten der TiN-Schichten, also sowohl an der Substratseite als auch an der Oberflächenseite liegende Grenzbereiche, durch

Sauerstoff-Einlagerungen dominiert werden, das ist aus dem Sauerstoffverlauf im Konzentrationsprofil abzulesen, in der Abbildung 4.33 gezeigt.

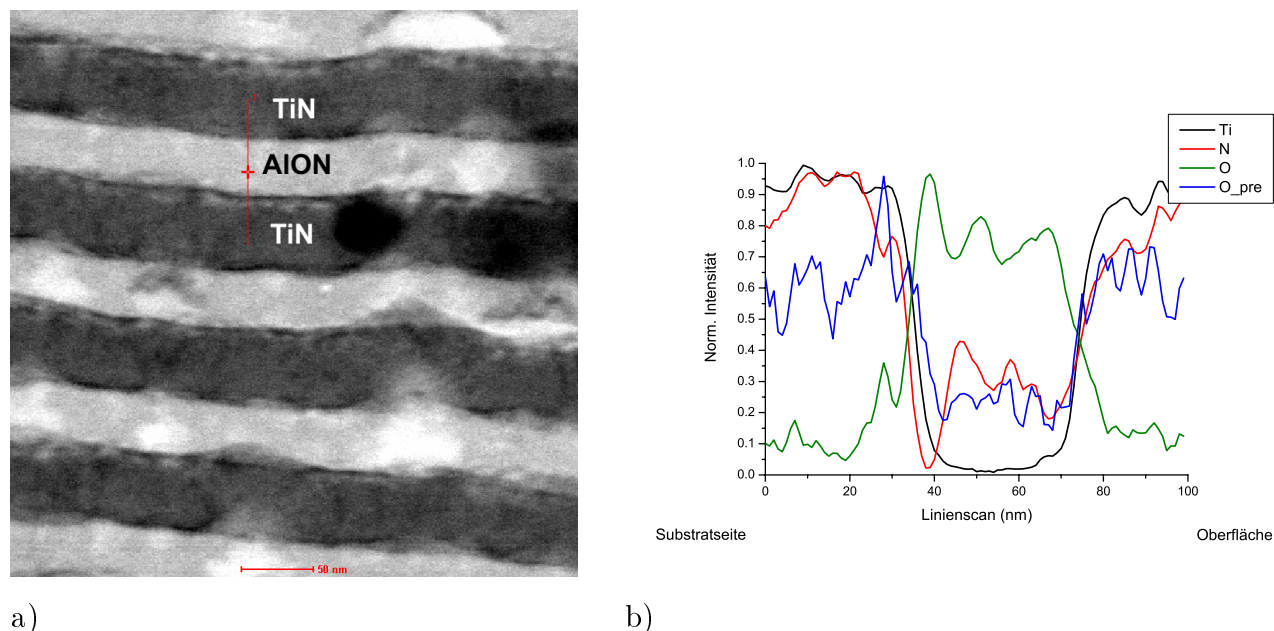


Bild 4.33: STEM-BF-Aufnahme eines TiN-AlON-Multischichtsystem-Bereichs (907I):

- a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Wechselschichten (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

Die charakteristischen Größen des Schichtsystems sind in der 4.19 übersichtlich zusammengefasst.

| Einzelschicht | TiN | AlON |
|--------------------|-------------|--------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 54 nm | 42 nm |
| Korngröße | 8 nm x 6 nm | |
| Gesamtschichtdicke | 2 μ m | |

Tabelle 4.19: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 907

Es wurden weitere TiN-AlON Misch-Schichtsysteme mit dem Ziel der Verringerung der Einzelschichtdicke hergestellt (TiN weiterhin kristallin, AlON überwiegend amorph). Dies geschah durch die Verringerung der Abscheidezeiten auf die Hälfte, statt 1min nur 0,5 min bei TiN und 1,5 min statt 3 min bei AlON. Wie in der Tabelle 4.20 zusammengefaßt, wurde durch die TEM-Untersuchungen bestätigt, dass

die Halbierung der Schichtabscheidezeiten erwartungsgemäß eine deutliche Verringerung der Einzelschichtdicken als auch der Größen der schichtaufbauenden Kristallen hervorruft ($\text{TiN} \approx 30 \text{ nm}$, $\text{AlON} \approx 20 \text{ nm}$, die Korngrößen sind im Bereich von etwa $5 \text{ nm} \times 3,5 \text{ nm}$), in der Tabelle 4.20 dargestellt.

Die Auswertung von EELS-Linienscans zeigt das gleiche Bild vom Konzentrationsverlauf der schichtbildenden Elemente wie im vorigen Schichtsystem. Sauerstoff wurde in den TiN-Schichten weiterhin detektiert, der Verlauf des Sauerstoffsignals im Linienscan deutet auf die Oxidierung der TiN-Schichten in der ganzen Breite. Ein Beispiel wird an Hand einer STEM-Dunkelfeldaufnahme und im gleichen Bereich durchgeführten EELS-Linienscan in der Abbildung 4.34 gezeigt.

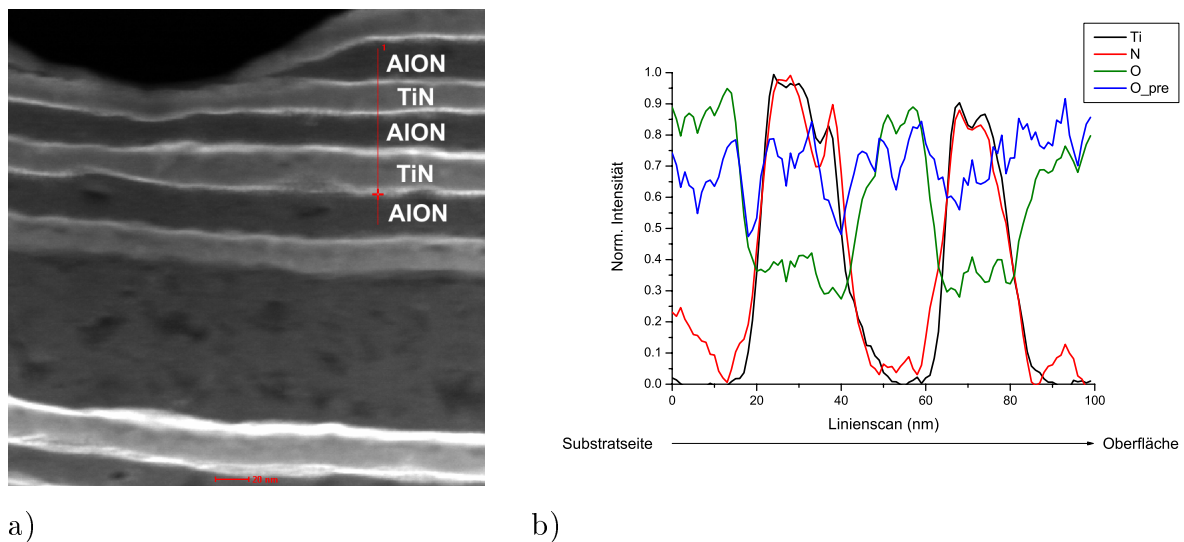


Bild 4.34: STEM-DF-Aufnahme eines TiN-AlON-Multischichtsystem-Bereichs (909I):

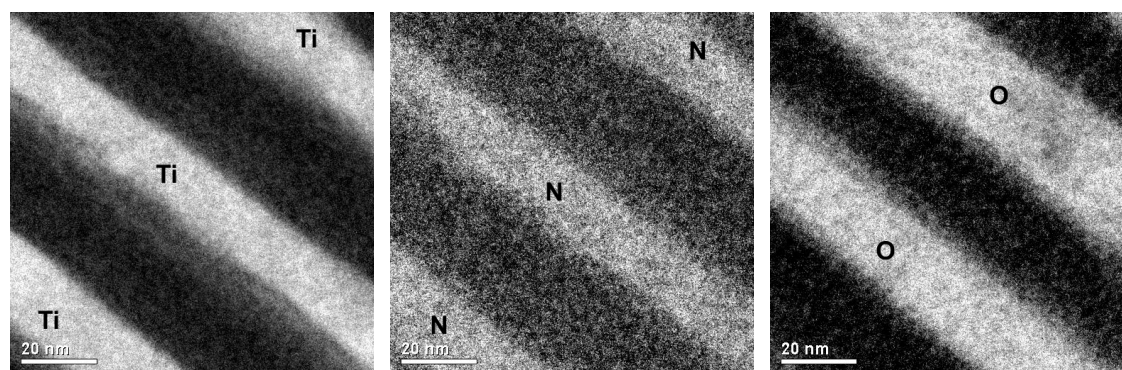
- a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Wechschelchichten (Maßstab 20 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O, O-Prepeak und N entlang der rot eingezeichneten Linie

| Einzelschicht | TiN | AlON |
|--------------------|-----------------|---------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 32 nm | 18,5 nm |
| Korngröße | 5 nm x 3,5 nm | |
| Gesamtschichtdicke | 2 μm | |

Tabelle 4.20: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 909

Weitergehende Untersuchungen mittels ESI (Energy Selected Imaging) brach-

ten Ergebnisse, die die von EELS-Spektren abgelesenen Aussagen bestätigten. Das Resultat einer ESI-Untersuchung wird in der Abbildung 4.35 dargestellt.



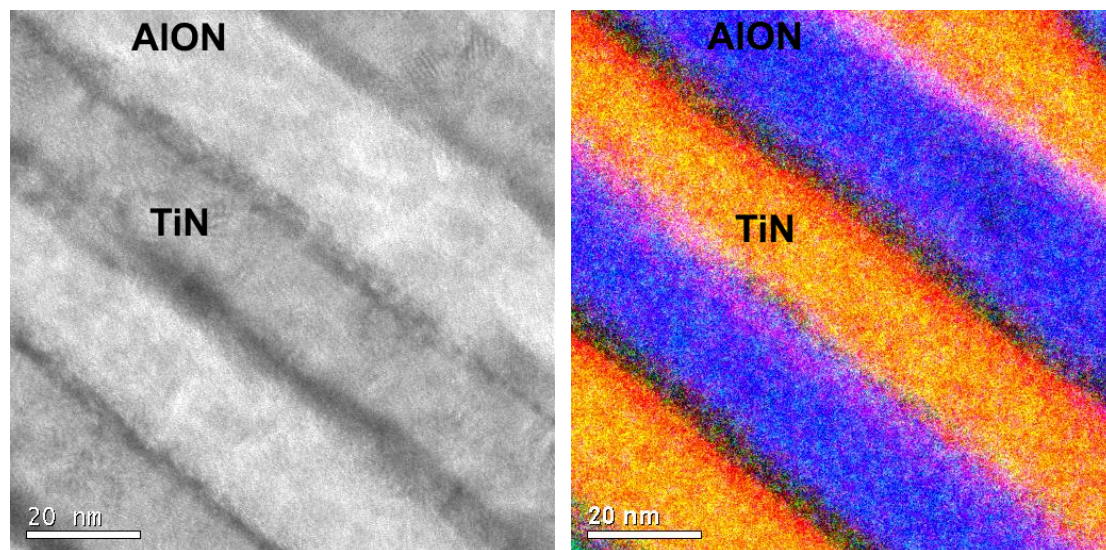
a)

b)

c)

Bild 4.35: Gefilterte ESI-Aufnahmen eines TiN-AlON-Multischichtsystem-Bereichs (909I) a) Titan-Signal b) Stickstoff-Signal c) Sauerstoff-Signal

Die drei Aufnahmen zeigen die mit den Titan- (a), Stickstoff (b)- und Sauerstoff (c)-Intensitäten generierten Bilder einer derselben Stelle.



a)

b)

Bild 4.36: ESI a) Ungefilterte Aufnahme b) Mit Computerunterstützung konstruiertes Bild; Farbenmappe: Titan: rot, Stickstoff: grün, Sauerstoff: blau

Durch die schon in dem Kapitel 3 beschriebene Methode lassen sich sehr schnelle und vor allem übersichtliche Aussagen über die vorliegenden Proben schaffen. Durch das computerunterstützte Zusammenfügen der gefilterten Aufnahmen aus

der Abbildung 4.35 lässt sich ein Falschfarben-Bild herstellen, das weitere Aussagen ermöglicht (Abb. 4.36 b).

Die in der Abbildung 4.36 b) entstandenen Farben stammen von den Grundfarben rot (für Titan), grün (für Stickstoff) und blau (für Sauerstoff). An den Grenzflächen der abgebildeten Schichten ist eine dünne lilafarbene Linie deutlich sichtbar. Die Farbe lila wird aus rot und blau gemischt, was sich als Beweis dafür deuten lässt, dass in diesem Grenzbereich Durchmischung von Titan und Sauerstoff erfolgt ist.

Das nächste untersuchte Mischschichtsystem besteht aus TiAlN-Schichten im Wechsel mit (Ti,Al)ON-Schichten. Eine Übersichtsaufnahme des Systems wird in der Abbildung 4.37 dargestellt. Ziel des Versuches war, durch gezielte Einbau von Sauerstoff die Aufoxidierung der sauerstofffreien Schicht zu verhindern.

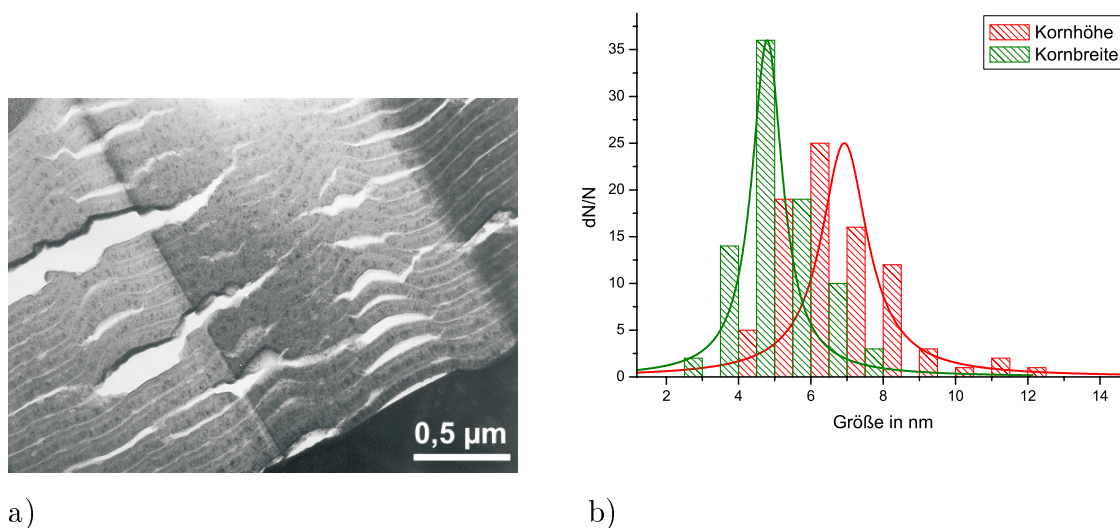
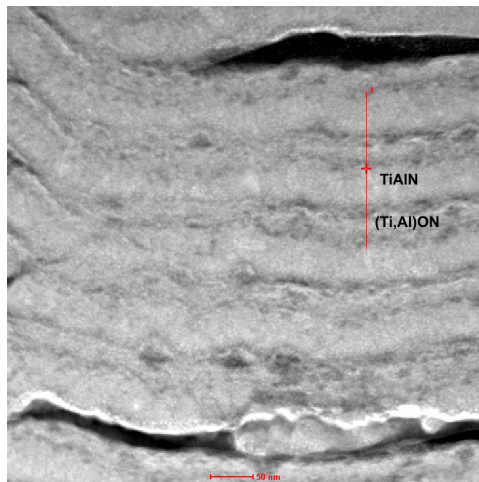
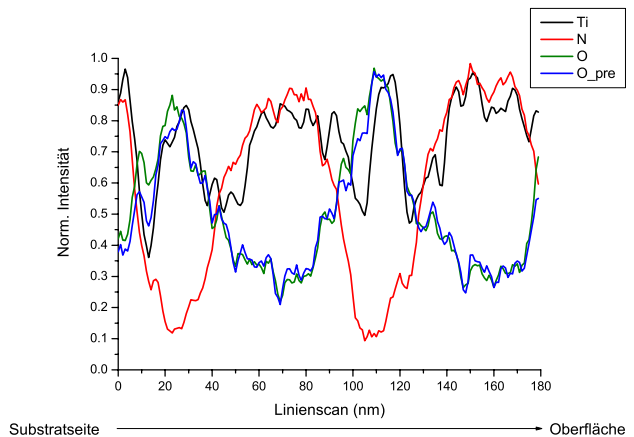


Bild 4.37: a) Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des TiAlN-(Ti,Al)ON-Multischichtsystems (908I) b) Korngrößenbestimmung

Die erste von der TEM-Aufnahme ablesbare Eigenschaft ist die unregelmäßige Schichtstruktur, die schwierige Trennung der einzelnen Schichten und die wiederum häufig auftretende Rissbildung. Da das hergestellte Schichtsystem aus Mischschichten aufgebaut ist, fehlt die bequeme Zuordnung von Bildkontrast und Material, wie bei den TiN-Al₂O₃-Multischichtsystemen. In solcher Situation verspricht die Analytik, beispielsweise EELS, eine Lösung für die Bestimmung der Zuordnung, was anhand der TEM-Aufnahmen nicht möglich ist. Diese Ergebnisse der analytischen Untersuchung sind in der Abbildung 4.38 dargestellt.



a)



b)

Bild 4.38: STEM-DF-Aufnahme eines TiAlN-(Ti,Al)ON-Multischichtsystem-Bereichs (908I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Wechselschichten (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, O und N entlang der rot eingezeichneten Linie

Der in der Abbildung 4.38 gezeigte Intensitätsprofilverlauf enthielt das Aluminium-Signal nicht, da der Al-Peak in dem EEL-Spektrum in dem Low-Loss bereich liegt, und dadurch die gleichzeitige Darstellung der Elemente Ti, N, O und Al ungünstige Intensitätsprobleme verursachen würde. Anhand des Sauerstoffverlaufs sind nun die Schichten eindeutig einzuordnen, die TiAlN-Schicht ist ~ 50 nm breit, die (Ti,Al)ON-Schicht ~ 40 nm. Die EELS-Untersuchen brachten aber das Ergebnis, dass das Sauerstoff weiterhin in den TiAlN-Schichten messbar ist.

Bei den Mischschichtsystemen wurde auch die Verkürzung der Abscheidezeiten (auf die Hälfte) und dadurch die Verringerung der Einzelschichtdicke vorgenommen. Es wurden Multilagen an Hand dieses Prinzips hergestellt. Durch die Verkürzung der Abscheidezeiten wurde ein sauberer Schichtverlauf erreicht, die Grenzflächen der Schichten sind schärfer geworden. Die analytische Aussagen sind aus dem in der Abbildung 4.39 b) gezeigten Intensitätsprofilverlauf ablesbar. Der Hauptziel des Versuches, die Verhinderung des Sauerstoffeinbaus in die Nachbarschicht, scheint aber durch diese Prozedur nicht gelöst zu werden, weil in der vorgesehenen Schicht Sauerstoff zu finden ist, der sogar den Stickstoff zu verdrängen scheint. Weitere Versuche wurden dann nicht vorgenommen, da die Problematik bei den Mischschichten noch komplizierter ausfällt.

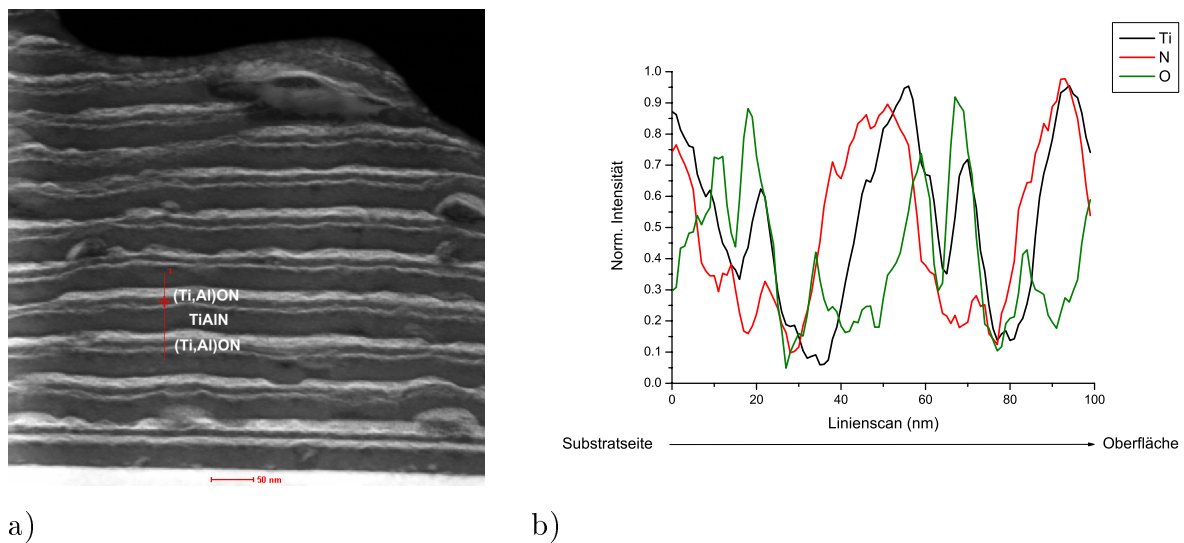


Bild 4.39: STEM-DF-Aufnahme eines TiAlN-(Ti,Al)ON-Multischichtsystem-Bereichs (911I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Wechselschichten (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf des Elementen Ti, O und N entlang der rot eingezeichneten Linie

4.2.4.1 Faktoranalyse an TiN-AlON und TiAlN-(Ti,Al)ON Multischichtsysteme

Die TiN-AlON Schichtsysteme sind mit zwei verschiedenen Abscheidezeiten hergestellt worden. Bei der Analyse des Systems, hergestellt bei Anwendung längerer Abscheidezeiten, ist es durch die FA nicht möglich, die Untergrundsignale vom Sauerstoff mit Prepeak zu trennen. Eine Al_2O_3 -Peakform ist deutlich zu erkennen. Die gemessenen Spektrenreihenfolgen zeigen die Präsenz des Sauerstoffs mit Prepeak, aber in einer sehr geringen Menge, so dass man sagen kann, die Untergrundsignale und die Sauerstoff-Prepeaksignale unterscheiden sich kaum. Das andere bei kürzeren Abscheidezeiten hergestellte TiN-AlON Multischichtsystem weist nach FA-Berechnungen die zwei typischen Sauerstoffpeaks auf, die voneinander gut trennbar sind. Allerdings sind die TiN-Schichten bei diesem System völlig durchoxidiert, das wird in der Abb. 4.40 b) gezeigt. Die zwei dickeren Linien, die den nachgerechneten Verlauf des Sauerstoffs in der Linienscan darstellen, beweisen dies.

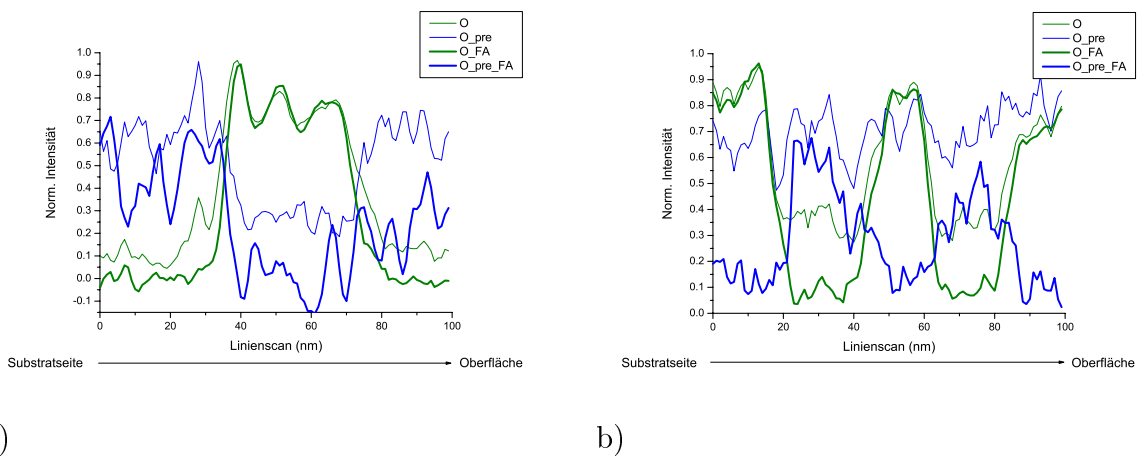


Bild 4.40: a) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 907I (TiN-AlON) b) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 909I (dünn=gemessene Kurven, dick=durch die FA berechnete Kurven)

Bei dem System $\text{TiAlN}-(\text{Ti,Al})\text{ON}$ treten ähnliche Erscheinungen auf, die Prepeak-Form des Sauerstoffs ist innerhalb des Linienscans nicht von Untergrund- und Rauschsignalen zu trennen, die Präsenz des TiO_2 ist auch anhand der gemessenen Spektren schwierig nachzuweisen. Die Form der Sauerstoffkante, die bei den anderen Schichten ein Nachweis für Al_2O_3 ist, ist bei diesen Dateien auch nicht sauber berechenbar, das weist darauf hin, dass durch den gezielten Einbau der Nachbarkomponenten in den Schichten keine Verbesserung im Oxidationsverhalten erreicht werden konnte.

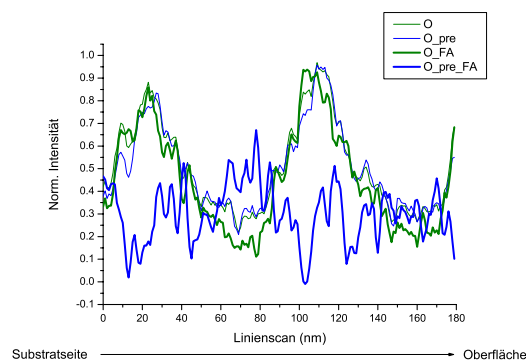


Bild 4.41: Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 908I (TiN-AlON) (dünn=gemessene Kurven, dick=durch die FA berechnete Kurven)

4.2.5 Die Einbeziehung des TiC mit amorphem Kohlenstoff-Anteil

Eine weitere Gruppe von Experimenten wurde mit dem Ziel unternommen, die Ausdehnung des Sauerstoff enthaltenden Interfacebereiches zu reduzieren, um dadurch geringere Einzelschichtdicken zu ermöglichen. Bei den bisher untersuchten Schichtkombinationen waren diese Grenzbereiche durch Oxidations- und Diffusionsprozesse ausgedehnt. Schärfer begrenzte und sauerstofffreie Interface-Bereiche wären in einem System erhältlich, in dem in die Phasengrenze jeder Einzelschicht heterogene Komponenten eingelagert werden, die keiner Migration unterliegen. Für einen Schichtaufbau nach diesem Prinzip bieten sich heterogene Schichten aus TiC in harter amorpher C-Matrix an, die sich ebenfalls mittels PACVD herstellen lassen [51,52]. Die hochvergrößerte TEM-Aufnahme einer solchen Modellschicht aus TiC-C zeigt den gewünschten Aufbau aus 5 bis 10 nm großen TiC-Kristalliten in amorphem C, gezeigt in der Abbildung 4.42.

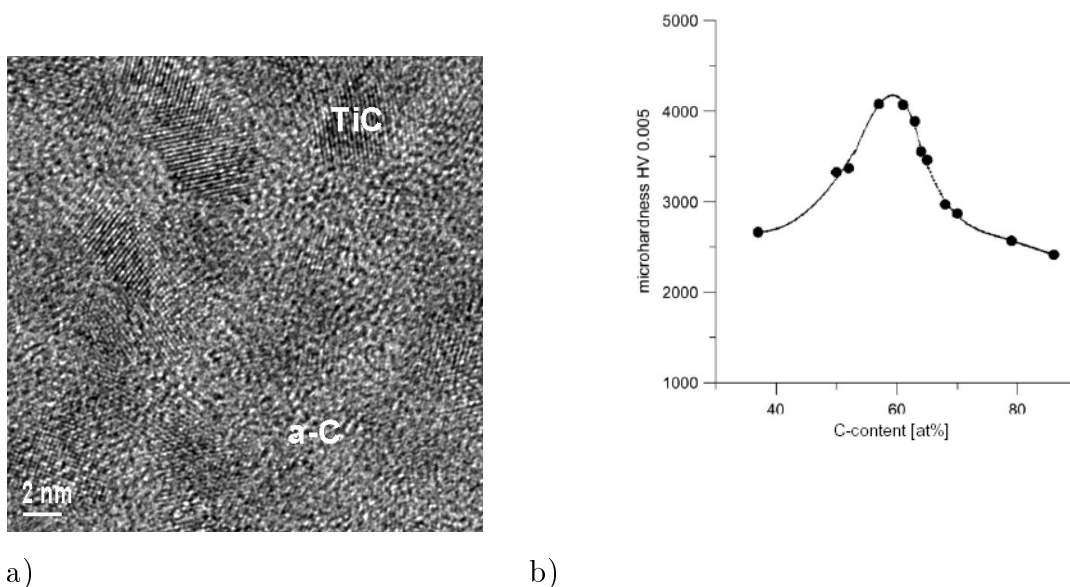


Bild 4.42: HRTEM-Abbildung eines TiC-Al₂O₃-Mulitschichtsystem-Bereichs: a) Detailaufnahme mit TiC-Kristallen in der amorphen C-Matrix b) Härtewerte in Abhängigkeit vom C-Gehalt [51]

Bei Kombination solcher Schichten mit sauerstoffhaltigen Schichten sollte der Sauerstoffeinbau im Interfacebereich auch aus thermodynamischen Gründen gerin-

ger sein als bei der Kombination von TiN und Al_2O_3 . Dieser Schichtwerkstoff wurde in zwei Multischichtsystemen erprobt:

- TiC-C kombiniert mit Al_2O_3 -Zwischenschichten
 - TiC-C mit direkt abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten
 - TiC-C mit "zweistufig" abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten
- TiC-C kombiniert mit TiN-Zwischenschichten

4.2.5.1 TiC-C mit direkt abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten

Zur PACVD-Herstellung dieser neueren Schichten wurden die optimierten Parameter der TiN- Al_2O_3 -Multilagensysteme benutzt, mit der notwendigen Veränderung des Übergang von TiN- auf die TiC-Herstellung (kurze Abscheidungszeiten: TiC 1 min, Al_2O_3 1,5 min und lange H_2 -Ar-Spülzeiten von 6 min). Die TiC Schichtkomponente wird mittels Reaktion von TiCl_4 und CH_4 hergestellt. Die Abscheidung des TiC folgte mittels einer sogenannten "Rampe": das maximale Dosierungsvolumen des CH_4 wurde in einer halben Minute erreicht. Die sonstigen Parameter des Abscheideprozesses sind in der Tabelle 4.21 zusammengestellt.

| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm^2 | Druck mbar |
|-------------------------|--------------------|--------------|-----|-----------------|-----|---------------|--------------|-------------|---|---------------|
| | H_2 | N_2 | Ar | TiCl_4 | HCl | CH_4 | O_2 | | | |
| TiC | 167 | - | 330 | 3,2 | - | 70 | - | 1 | 1,1 | 0,72 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | - | 6 | 0,75 | 1,7 |
| Al_2O_3 | 456 | - | 442 | - | 6 | - | 70 | 1,5 | 0,83 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | - | 6 | 0,75 | 1,7 |

Tabelle 4.21: Abscheideparameter der TiC und direkt abgeschiedenen Al_2O_3 Schichten, mit Zwischenspülung

Um geringe Einzelschichtdicken zu erreichen, wurde TiC bei einem niedrigeren Druck abgeschieden. Dies wurde auch erreicht, nach der Auswertung der Aufnahmen zeigten die TiC-Schichten eine Durchschnittsdicke von ≈ 30 nm, sind kristallin mit Korngrößen von etwa $4 \text{ nm} \times 3,5 \text{ nm}$. Die Al_2O_3 -Schichten sind amorph und haben eine Dicke von ≈ 17 nm (s. Tabelle 4.22).

Eine STEM-DF-Aufnahme des hergestellten Multischichtsystems wird in der Abbildung 4.43 a) gezeigt.

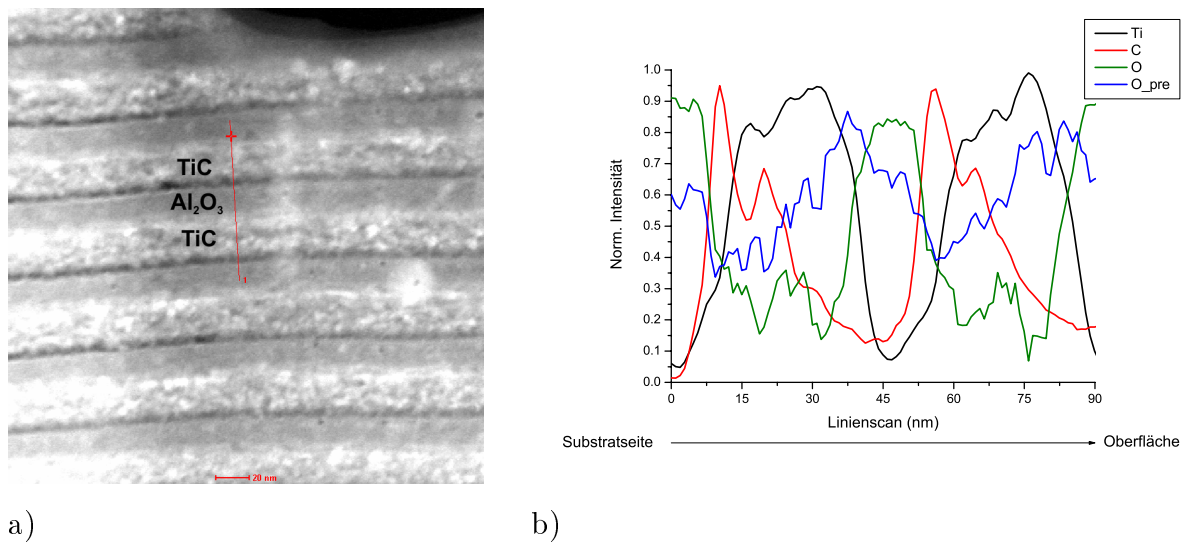


Bild 4.43: STEM-DF-Aufnahme eines TiCN-Al₂O₃-Multischichtsystem-Bereichs (983IV): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Wechsel-schichten (Maßstab 20 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, C und O entlang der rot eingezeichneten Linie

Die elektronenspektroskopische Analysen zeigen die erwartete Erscheinung: die Konzentrationsprofile offenbaren einen besonders hohen C-Gehalt an der Substrat-seite der TiC-Schichten (in der Abb. 4.43a als dunkle dünne Linie sichtbar), einen niedrigeren zur Oberfläche hin. Diese Erscheinung, die eine Folge der spezifischen Abscheidendynamik des Kohlenstoffs im PACVD-Prozess ist, erwies sich als besonders gut geeignet, um die Sauerstoffdiffusion zu unterdrücken. In diesem Beispiel (Abbildung 4.43 b) ist klar ersichtlich, das bei hohem C-Gehalt an den Grenzflächen der Sauerstoff bereits in engen Bereichen (etwa 6 nm) auf nahe null reduziert wird, bei niedrigem C-Gehalt dagegen (an den Oberflächen-Seite der TiC-Schichten) etwas tiefer in das TiC-C eindringt.

| Einzelschicht | TiC | Al ₂ O ₃ |
|--------------------|---------------|--------------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 29 nm | 17 nm |
| Korngröße | 4 nm x 3,5 nm | - |
| Gesamtschichtdicke | ≈ 420 nm | |

Tabelle 4.22: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 983

4.2.5.2 TiC-C mit "zweistufig" abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten

Die Abscheidung der Al_2O_3 -Schichten in den Multischichtsystemen mit TiN-Komponente mittels entwickeltem "Zwei-Stufen-Prozesses" erwies sich als vorteilhaft hinsichtlich eines glatten Schichtverlaufes, deswegen wurde das Multischichtsystem TiC-C- Al_2O_3 auch in dieser Form hergestellt. Die Parameter der Schichtabscheidung wurden weiterhin von den optimierten TiN- Al_2O_3 -Schichtsystemen übernommen (verringerte Abscheidezeiten und lange Spülzeiten: TiC-Abscheidung 1 min, Al-Abscheidung 0,5 min, nachträgliche plasmachemische Oxidation 2,5 min, H_2 -Ar-Spülung 6 min). Eine Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme des Multischichtsystems präsentiert die Abbildung 4.44 a).

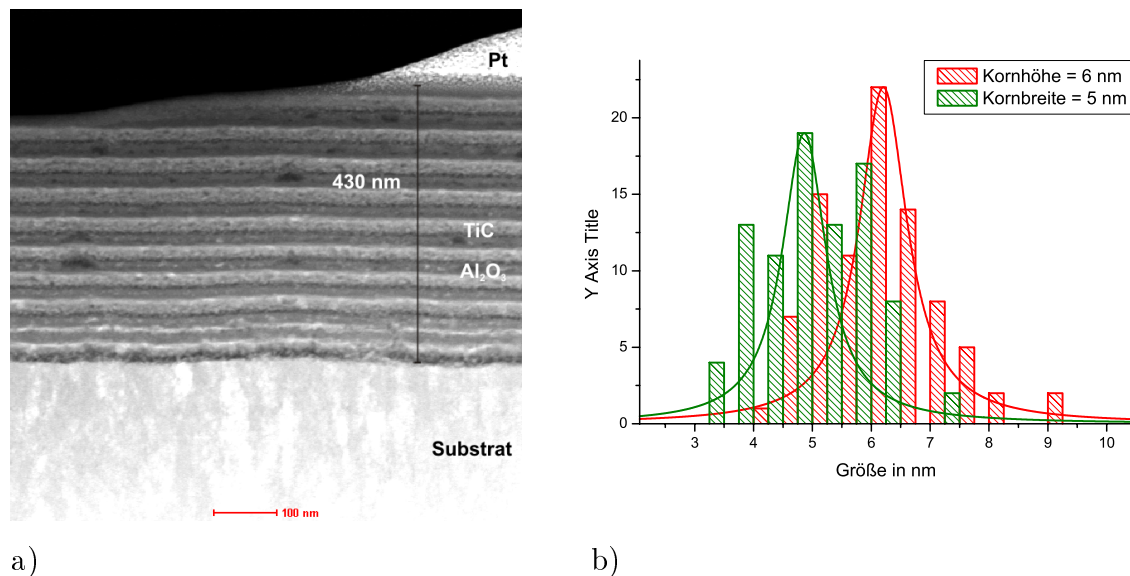


Bild 4.44: a) STEM-DF-Aufnahme eines TiC- Al_2O_3 -Multischichtsystem-Bereichs (984IV) mit 10 Wechschelchichten (984IV) (Maßstab 100 nm) b) Korngrößenbestimmung

Die optimierten Parameter der Schichtabscheidung liefern auch bei diesem System sehr dünne Einzelschichten (Durchschnittsdicke TiC ≈ 25 nm, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 17$ nm, s. Tabelle 4.24). Die Verteilung der Kristallitengröße (Durchschnittsgröße $6 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$) zeigt die Grafik in der Abb. 4.44 b). Die Parameter des Abscheideprozesses hinsichtlich Gasdosierung sind allerdings, außer denjenigen für die Al_2O_3 -Schichten (da hier keine direkte Abscheidung), dieselben gewesen wie bei dem im vorigen Abschnitt präsentierten TiC- Al_2O_3 -System. Diese Parameter sind in der Tabelle 4.23 zusammengestellt.

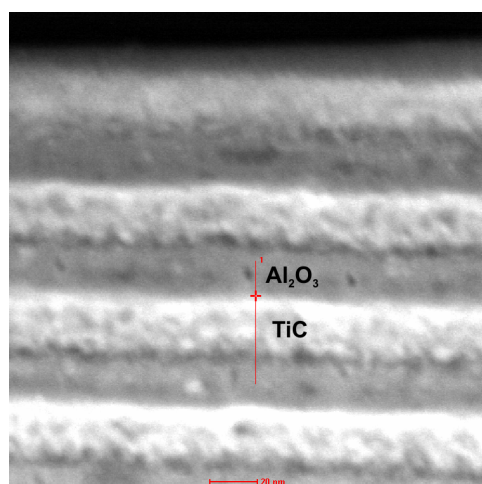
| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|-----------|--------------------|----------------|-----|-------------------|-----|-----------------|----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | CH ₄ | O ₂ | | | |
| TiC | 167 | - | 330 | 3,2 | - | 70 | - | 1 | 1,1 | 0,72 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | - | 6 | 0,75 | 1,7 |
| Al | 849 | - | 442 | - | 6 | - | - | 0,5 | 1,1 | 1,7 |
| Oxidation | - | - | - | - | - | - | 476 | 2,5 | 1,7 | 1,7 |
| Spülung | 157 | - | 442 | - | - | - | - | 6 | 0,75 | 1,7 |

Tabelle 4.23: Abscheideparameter der TiC- und mittels "Zwei-Stufen-Prozess" abgeschiedenen Al₂O₃ Schichten, mit Zwischenspülung

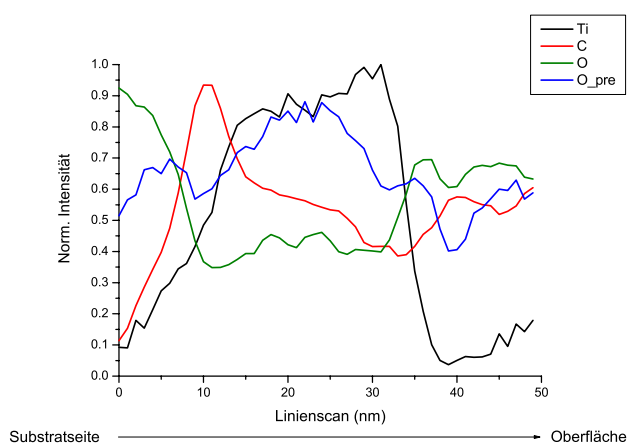
| Einzelschicht | TiC | Al ₂ O ₃ |
|--------------------|-------------|--------------------------------|
| Zustand | kristallin | amorph |
| Schichtdicke | 25,5 nm | 17 nm |
| Korngröße | 6 nm x 5 nm | - |
| Gesamtschichtdicke | ≈ 430 nm | |

Tabelle 4.24: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 984

Eine Reihe von EELS-Untersuchungen zeigt ähnliches Oxidationsverhalten wie bei den TiC-Al₂O₃-Multischichten mit direkter Al₂O₃-Abscheidung: an denjenigen



a)



b)

Bild 4.45: STEM-DF-Aufnahme eines TiC-Al₂O₃-Multischichtsystem-Bereichs (984IV): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über eine Wechsellage (Maßstab 20 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, C und O entlang der rot eingezeichneten Linie

Schichtgrenzflächen, wo ein erhöhter Kohlenstoff-Gehalt aufzufinden ist (Substratseite der TiC-Schichten), wird der Sauerstoff unterdrückt. Ein Beispiel ist in der Abbildung 4.45 b) zu sehen: bei Maximum der C-Konzentration hat die Sauerstoffkonzentration ihr Minimum, genau an der zur Substratseite liegenden Grenzfläche der TiC-Schicht.

4.2.5.3 Das TiC-TiN-Multischichtsystem

Nach der Untersuchung von TiC-Al₂O₃-Multischichten wurde ein zweites TiC-C Schichtsystem hergestellt, in dem TiC-C kombiniert mit TiN-Zwischenschichten abgeschieden wurde. Bei vorangehenden Versuchen, TiC-TiN-Multischichtsysteme mit den optimierten, bisher bei der Abscheidung von TiN-Al₂O₃-Systemen benutzten Parametern des Abscheidungsprozesses bei ähnlichen Schichten herzustellen, stellte sich heraus, dass diese Parameter nicht für die Abscheidung TiC-TiN-Systeme geeignet sind; die nachfolgenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten keinen Multischichtverlauf nachweisen.

Nach Veränderung der Parameter (präsentiert in der Tabelle 4.25) ist es gelungen, Multilagen, bestehend aus den beiden gewünschten Komponenten, herzustellen.

| Schicht | Gaszusammensetzung | | | | | | Zeit min | Leistungsdichte W/cm ² | Druck mbar |
|---------|--------------------|----------------|-----|-------------------|-----|-----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| | H ₂ | N ₂ | Ar | TiCl ₄ | HCl | CH ₄ | | | |
| TiN | 980 | 87 | 442 | 3,2 | - | - | 0,5 | 1,1 | 1,7 |
| TiCN | - | 87 | 330 | - | - | 10 | 2 sec. | 1,1 | 0,5 |
| TiCN | - | 87→0 | 330 | - | - | 10→80 | 2 | 1,7 | 0,5 |
| TiC | - | - | 330 | ? | - | 80 | 2 | 1,1 | 0,5 |
| TiN | 157 | 87 | 330 | - | - | - | 2 | 0,9 | 0,75 |

Tabelle 4.25: Abscheideparameter der TiC und TiN Schichten

Eine Übersichtsaufnahme des neuen Systems ist in der Abbildung 4.46 a) dargestellt. Die elektronenmikroskopischen Bilder zeigen sehr dicke Einzelschichten, und durch höhere Vergrößerung wird sichtbar, dass die Grenzflächen der Schichten rau sind, jedoch keine der Schichten neigt zur Rissbildung. Die Abb.4.46 a) zeigt, dass die Schichten in diesem Fall die Unebenheiten des Substrats widerspiegeln, eine "Verschlechterung" der Schichtqualität, im Gegensatz zu einigen TiN-Al₂O₃-Schichtsystemen, bei denen eine "Nivellierung" der Wachstumsstörungen beobachtet werden konnte. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen zeigt, dass die relativ langen Abscheidezeiten erwartungsgemäß dicke Einzelschichten hervorbrachten (Durchschnittsdicke TiC \approx 244 nm, TiN \approx 170 nm). In erster Linie war aber wichtig,

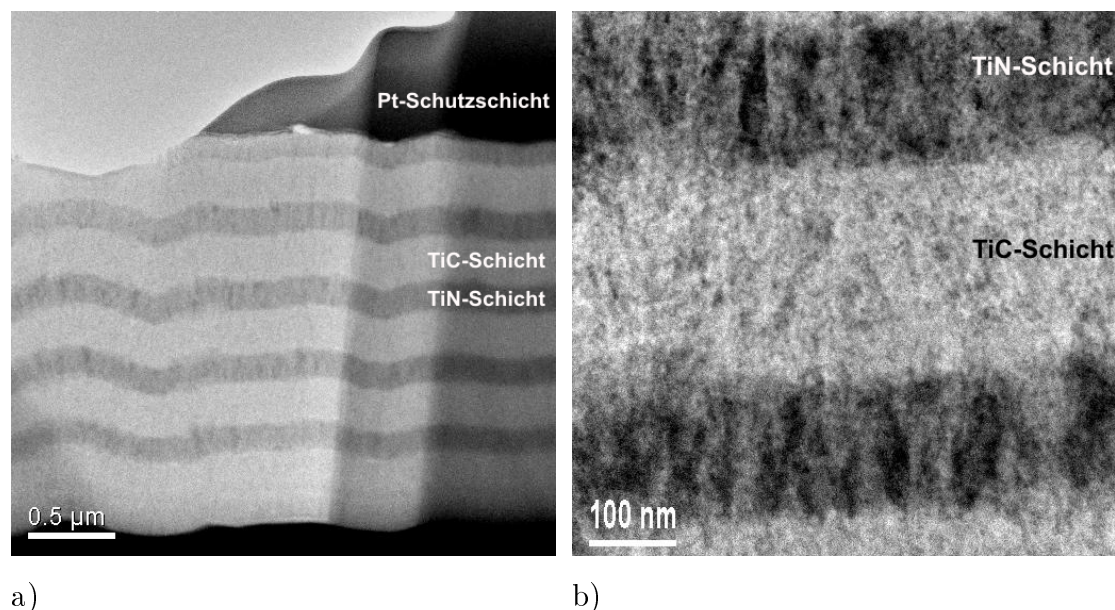


Bild 4.46: a) Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahme des TiC-TiN-Multischichtsystems mit 5 Wechselschichten (1050I) b) Detailaufnahme eines ausgewählten Bereichs mit den Phasengrenzen zwischen TiC und TiN

dass man eine Multischichtfolge erreicht, durch Änderung der Abscheidezeiten lassen sich dann wahrscheinlich auch dünnere Einzelschichten herstellen. Durch den Einsatz von HRTEM konnte man feststellen, dass TiC in der gewünschten Form abgeschieden worden ist (TiC-Kristalle eingebettet in einer amorphen C-Matrix, durchschnittliche Korngröße $15 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$). Im Fall von TiN wurde das durch die langen Abscheidezeiten favorisierte Säulenwachstum beobachtet, mit durchschnittlicher Korngrößen von $14 \text{ nm} \times 11 \text{ nm}$. Die gemessenen Größen sind in der Tabelle 4.26 dargestellt.

| Einzelschicht | TiC | TiN |
|--------------------|---------------|---------------|
| Zustand | kristallin | kristallin |
| Schichtdicke | 244 nm | 170 nm |
| Korngröße | 15 nm x 10 nm | 14 nm x 11 nm |
| Gesamtschichtdicke | 2 µm | |

Tabelle 4.26: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1050I

Durch EELS-Untersuchungen wurde festgestellt, dass gegenüber dem TiC- Al_2O_3 -Multilagensystem dieses System mehr zur Komponentendurchmischung neigt. Ein ausgewähltes Beispiel einer Vielzahl von EELS-Linienscans bestätigt, was von den

konventionellen TEM-Bildern schon vermutet wurde: die Abbildung 4.47 b) beweist, dass die Grenzübergänge bei diesem System sehr ausgedehnt sind. Aus dem Konzentrationsprofil ist abzulesen, dass die Übergangsregion bei diesem System über etwa 50 nm ausgedehnt ist. Die Auswertung anderer EELS-Linienscans, aufgenommen über an den Substratseiten liegenden Phasengrenzen, ergaben dieselben Werte.

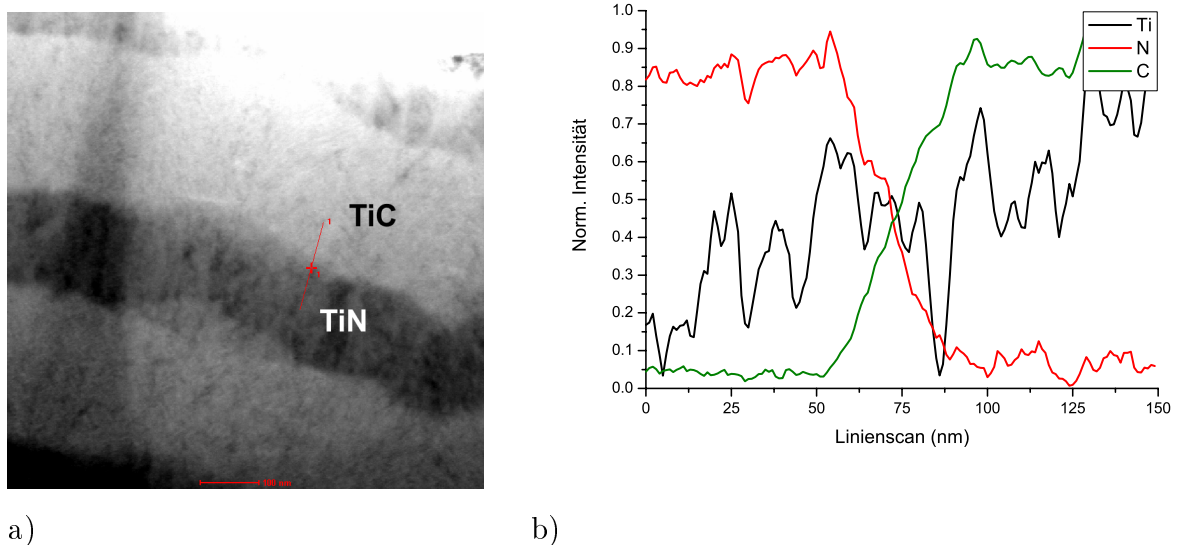


Bild 4.47: STEM-BF-Aufnahme eines TiC-TiN-Multischichtsystem-Bereichs (1050I):
a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über eine Wechschichtgrenzfläche (Maßstab 100 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, C und N entlang der rot eingezeichneten Linie

In den nächsten Versuchen wurden die Verringerung sowohl der Einzelschichtdicken, als auch der Interface-Bereiche des Multilagensystems angestrebt. Um eine Verringerung der Einzelschichtdicke zu erreichen, wurden Schichten bei gleich gehaltenen Parametern mit abgekürzten Abscheidezeiten erzeugt. Die Abscheidezeiten betrugen bei den TiC-Einzelschichten jeweils 30 Sekunden, bei den TiN-Schichten 40 Sekunden. In der Abbildung 4.48 sind zwei Übersichtsaufnahmen der mit den verkürzten Abscheidezeiten hergestellten Schichtsysteme dargestellt. Die Auswertung der Bilder zeigte, dass die Einzelschichtdicke auch bei diesem System erfolgreich durch die Verkürzung der Abscheidezeiten gesteuert werden kann, die gemessenen Durchschnittswerte betragen bei den TiC-Schichten ≈ 60 nm, bei den TiN-Schichten ≈ 65 nm.

Durch Einsatz von HRTEM konnte gezeigt werden, dass bei dem mit verkürzten Abscheidezeiten hergestellten System die TiC-Komponente in der gewünschten

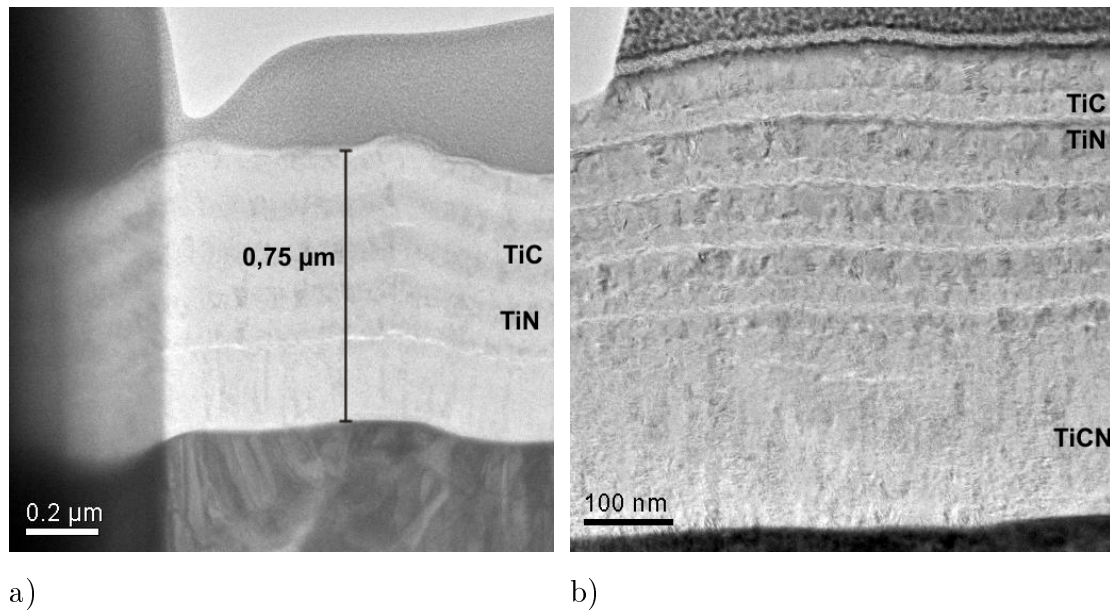


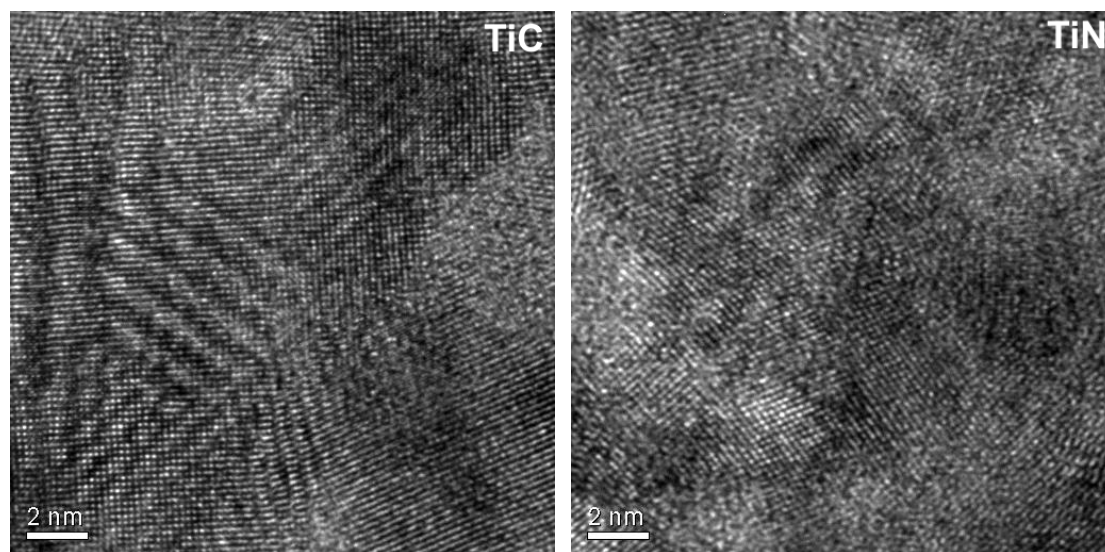
Bild 4.48: Konventionelle TEM-Hellfeld-Übersichtsaufnahmen der beiden TiC-TiN-Multischichtsystems mit 5 Wechselschichten a) TEM-Hellfeldaufnahme des TiC-TiN-Systems, hergestellt mit abgekürzten Abscheidezeiten b) TEM-Hellfeldaufnahme des TiC-TiN-Systems, hergestellt mit Zwischenspülungen nach jeder einzelnen Schichtabscheidung

Forn abgeschieden werden konnte, (TiC-Partikeln in amorphem C-Matrix) und TiN kristallin. Die hochvergrößerte Aufnahme zweier ausgewählter kristalliner Bereiche von den beiden Schichtkomponenten wird in der Abbildung 4.49 dargestellt. Die computerunterstützte Auswertung der Kristallitengrößenverteilung der TiC und TiN-Partikeln, präsentiert in der Abb. 4.50, liefert das Ergebniss, dass beide Schichtkomponenten-Teilchen etwa die gleiche Größen haben ($5 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$).

| Einzelschicht | TiC | TiN |
|--------------------|---------------|---------------|
| Zustand | kristallin | kristallin |
| Schichtdicke | 60 nm | 65 nm |
| Korngröße | 5 nm x 4,5 nm | 5,5 nm x 4 nm |
| Gesamtschichtdicke | 0,75 µm | |

Tabelle 4.27: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1091I

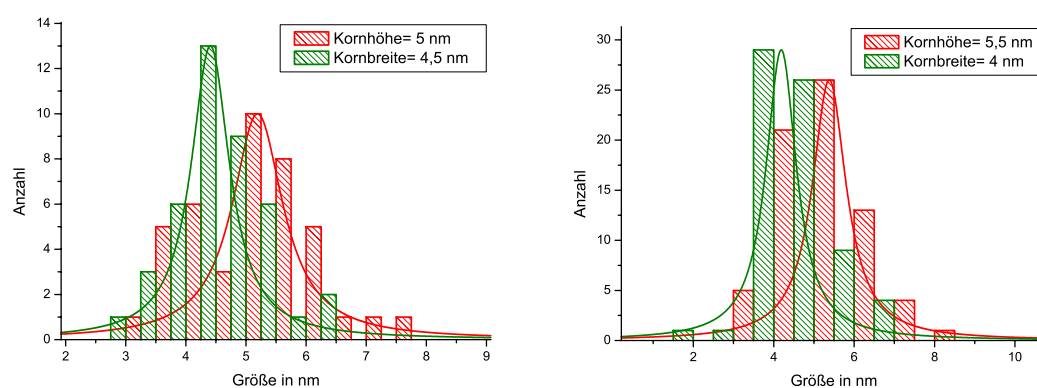
Die EELS-Untersuchungen brachten folgendes Ergebnis: die aus dem Verlauf der Konzentrationsprofile ablesbare Durchmischungszone ist bei den TiC-TiN-Multischichtsystem mit verringerter Einzelschichtdicke noch immert vorhanden, al-



a)

b)

Bild 4.49: HRTEM-Aufnahmen der beiden Multischichtsystem-Komponenten a) TiC-Schicht: polykristallin b) TiN-Schicht: polykristallin



a)

b)

Bild 4.50: Ergebnis der computerunterstützten Korngrößenauswertung a) Korngröße des TiC b) TiN-Korngröße

lerdings nicht mehr so breit wie bei den vorhergehenden, aus dicken Einzelschichten bestehenden Systemen. Bei diesem Schichtaufbau beträgt die Dicke der durchmischten Interfacebereichen etwa 30 nm (s. Abb. 4.51).

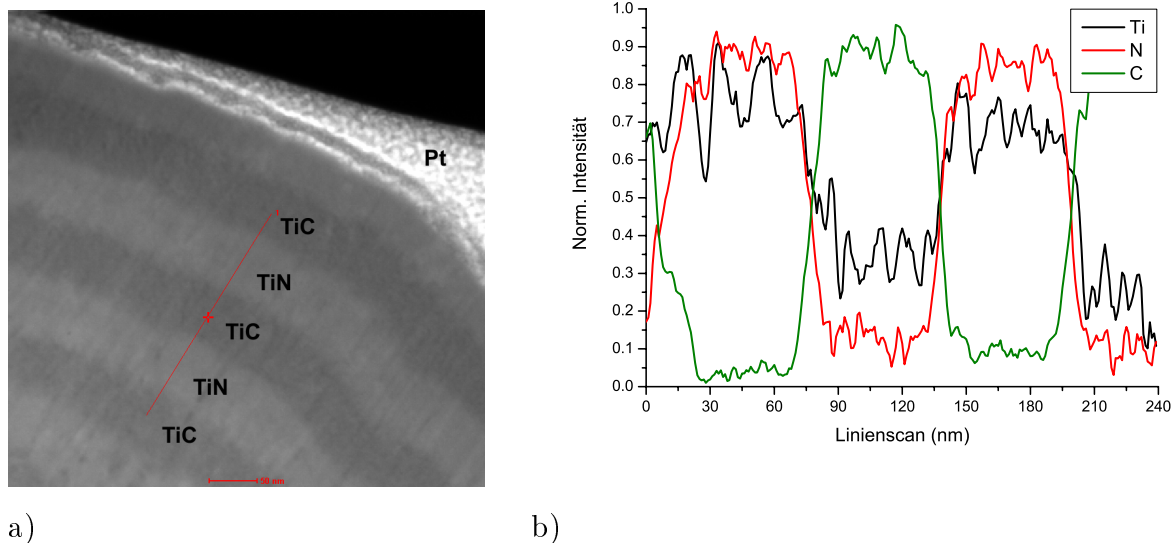


Bild 4.51: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiC-TiN-Multischichtsystem-Bereichs (1091I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über eine Wechsel-schichtgrenzfläche (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, C und N entlang der rot eingezeichneten Linie

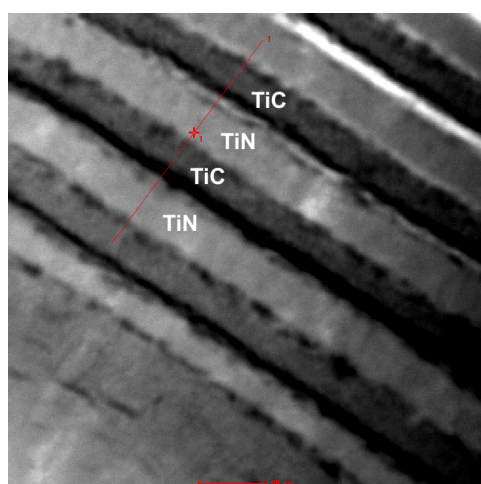
Die Durchmischungszonen haben den Nachteil, dass sie die Verringerung der Einzelschichtdicke einschränken: wenn diese Übergangszonen zu ausgedehnt sind, es ist unmöglich, dünne, von einander gut unterscheidbare Schichten zu erreichen.

Die Vermeidung oder die Reduzierung der Größe der Durchmischungszonen sollte mit Zwischenspülungen nach der einzelnen Schichtabscheidungsprozeduren erreicht werden. Bei dem mit Zwischenspülungen hergestellten System wurden die Parameter der Schichtabscheidung nicht geändert (TiC-Abscheidung 30 s, TiN 40 s), die Spülungen nach jeder Einzelschicht dauerten je 10 Minuten. Dieses Schichtsystem besteht aus viel dünneren Einzelschichten (s. Tab. 4.28 und Abb. 4.52) und die Korngrößenverteilung ist auch dementsprechend im niedrigeren Nanometerbereich.

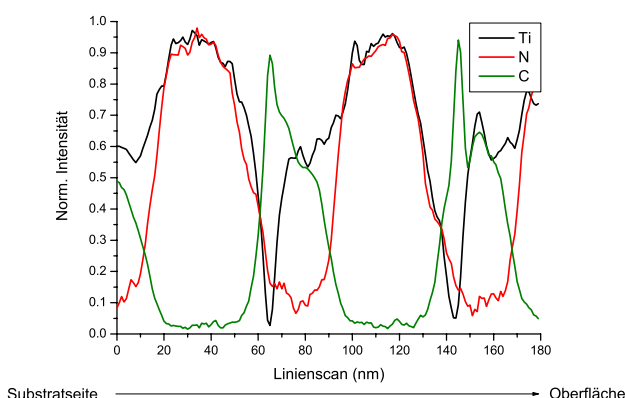
| Einzelschicht | TiC | TiN |
|--------------------|--------------------|-------------|
| Zustand | kristallin | kristallin |
| Schichtdicke | 29 nm | 43 nm |
| Korngröße | 3 nm x 3 nm | 5 nm x 4 nm |
| Gesamtschichtdicke | 0,55 μm | |

Tabelle 4.28: Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1092I

Die EELS-Untersuchungen zeigen sauber getrennte Schichten, mit schmalen Schichtgrenzbereichen von etwa 6-7 nm. Die Spülungen zwischen der Abscheidung zweier aufeinanderfolgender Schichten haben die gewünschte Auswirkung gebracht, die Durchmischung der Elemente findet in einem sehr engen Bereich statt, und die Einzelschichten müssen trotzdem nicht lange abgeschieden werden.



a)



b)

Bild 4.52: STEM-HAADF-Aufnahme eines TiC-TiN-Multischichtsystem-Bereichs (1092I): a) Detailaufnahme mit eingezeichneter Linie über 2 Wechselschichten (Maßstab 50 nm) b) Konzentrationsverlauf der Elemente Ti, C und N entlang der rot eingezeichneten Linie

4.2.5.4 Faktoranalyse an TiC-Al₂O₃ Multischichtsystemen

Ziel der Einführung des TiC als Schichtkomponente war es, das Eindringen des Sauerstoffs aus dem Al₂O₃-Komponenten durch Einlagerung von C in den Grenzbereichen der Multischichten zu verhindern. Die ausgewerteten EELS-Linienscans zeigten ein derartiges Verhalten, allerdings war es nicht möglich, die Sauerstoffpräsenz völlig zu vermeiden. Die durch FA berechneten Sauerstoff-Konzentrationsprofile (s. Abb.4.53) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Dateien: die Präsenz des C minimiert die Konzentration des Sauerstoffs in den Schichtgrenzbereichen, der Oxidationsbereich ist dadurch verringert worden.

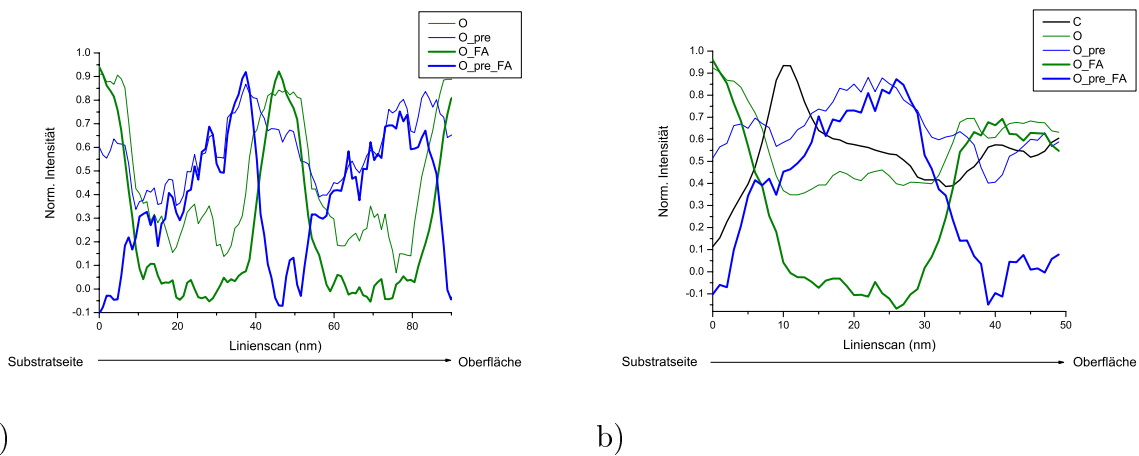


Bild 4.53: a) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 983I ($\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$) b) Konzentrationsprofil-Verlauf des Sauerstoffs in dem Schichtsystem 984I (dünn=gemessene Kurven, dick=durch die FA berechnete Kurven)

4.3 Messungen zur Schichthärte

Untersuchungen zur Härte der Multischichten mittels Indentermethoden sind insofern problematisch, weil die Messspitze einerseits um mehrere Einzelschichten tief eindringen muss, um für das gesamte Schichtsystem repräsentativ zu sein, andererseits aber wiederum nicht zu tief, weil sonst das Messergebnis durch das Substrat dominiert wird. Bei nicht konstant gehaltenen Messbedingungen sind Aussagen deshalb stark schwankend und teilweise widersprüchlich. In Kooperation mit dem Institut für Kristallographie und Festkörperphysik der TU Dresden wurden Messungen an einer Vielzahl der Multischichten vorgenommen. Dabei wurden die Härtewerte aus dem Kraft-Eindringtiefe-Verlauf des Indenters berechnet. Auf Grund der bereits genannten Problematik der Tiefeninformation werden in der folgenden Tabelle 4.29 für einige typische Systeme nicht die absoluten Härtewerte angegeben, sondern relative Bewertungsgrößen, die einen Vergleich der Proben untereinander zulassen. Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, ergeben sich die besten relativen Härtewerte für die besonders regelmäßig aufgebauten Systeme. Verwerfungen, Einschlüsse oder Mikrorisse führen zu verminderten Werten. Gegenüberstellungen mit kompakten TiN-Schichten lassen leider die Tendenz erkennen, dass das Al_2O_3 die Gesamthärtewerte der Schichtsysteme herabsetzt.

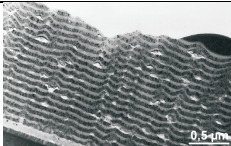
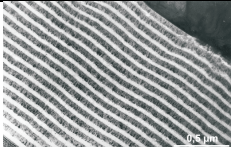
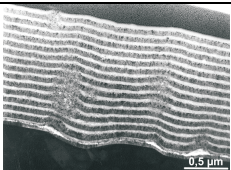
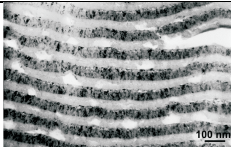
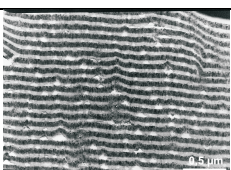
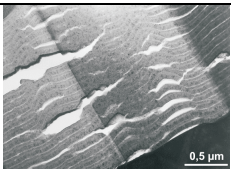
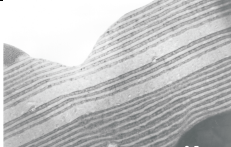
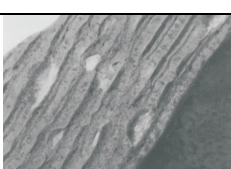
| Probenr. | Schichtaufbau | Relativer Härtewert | TEM-Querschnitt |
|----------|------------------------------------|---------------------|---|
| 848 | TiN-Al ₂ O ₃ | 8 |  |
| 849 | TiN-Al-O ₂ | 18 |  |
| 888 | TiN-Al-O ₂ | 11 |  |
| 891 | TiN-Al ₂ O ₃ | 12 |  |
| 907 | TiN-AlON | 11 |  |
| 908 | TiAlN-(Ti,Al)ON | 5 |  |
| 909 | TiN-AlON | 14 |  |
| 911 | TiAlN-(Ti,Al)ON | 8 |  |

Tabelle 4.29: Zusammenstellung relativer Härtewerte von ausgewählten TiN-Al₂O₃, bzw. TiAlN, AlON und (Ti,Al)ON-Multischichten

Die Ergebnisse an den die Komponenten TiC-C enthaltenden Multischichten lassen erwartungsgemäß verbesserte Härtewerte erkennen.

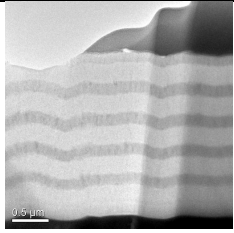
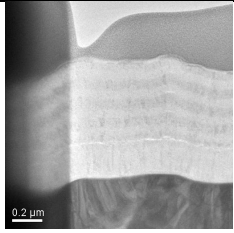
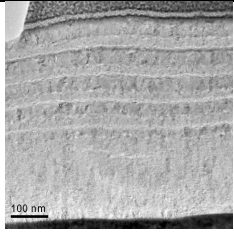
| Probenr. | Schichtaufbau | Relativer Härtewert | TEM-Querschnitt |
|----------|---------------|---------------------|--|
| 1050 | TiC–TiN | 28 |  |
| 1091 | TiC–TiN | 26 |  |
| 1092 | TiC–TiN | 20 |  |

Tabelle 4.30: Zusammenstellung relativer Härtewerte von ausgewählten TiC–TiN–Multischichten

Kapitel 5

Diskussion

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung und Charakterisierung verschleißmindernder Hartstoff-Multilagenschichten, die mittels PACVD hergestellt wurden. Ziel der Arbeit war es, die Herstellungsprozesse von TiN-Al₂O₃-Multilagen mittels PACVD durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zu optimieren, bzw. die Anwendbarkeit anderer Schichtsysteme, wie z.B. TiC mit amorphem C-Anteil, zu charakterisieren und Zusammenhänge zwischen den Herstellungsbedingungen und dem nanostrukturellen Aufbau von Multischichten aufzuklären. Einen Schwerpunkt bildeten die Untersuchungen der Grenzflächenbereiche mittels EEL-Spektroskopie, um das Oxidationsverhalten der Schichten feststellen zu können, bzw. um das Gelingen der Schichtabscheidung in Hinsicht auf sauber getrennten Schichten beurteilen zu können. Die Qualität bzw. die mechanischen Eigenschaften der Schichten werden von der Struktur dieser Bereiche teilweise stark beeinflusst. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen und die dadurch gewonnenen Erkenntnisse sollen in diesem Kapitel zusammengefasst und diskutiert werden.

Probenpräparation:

Für die Charakterisierung mit dem analytischen TEM werden Querschnittpräparate mit einer Dicke unter 100 nm benötigt, weil sonst die unelastische Vielfachstreuung zu große Untergrundsignale verursacht; das materialspezifische elektronenmikroskopische Präparationsverfahren musste zunächst gefunden werden. Dies erfolgte am Anfang durch das im Kapitel 2 beschriebenen klassische Probenpräparation bestehend aus der mechanischen Vorpräparation und der finalen Dünnung bis zur Elektronentransparenz mittels flach einfallenden 5 keV Ar⁺-Ionen. Die Schwierigkeit dieser Präparationsmethode ist, größere Objektbereiche gleichmäßig abzutragen. Beste Erfolge wurden schließlich mittels FIB-Technik mit 30 keV Ga⁺-Ionen

erzielt. Vorteile dieses Verfahren sind eine Zielgenauigkeit (besser als $1\text{ }\mu\text{m}$) durch die direkte rastermikroskopische Kontrolle und dass es viel schneller ist (nötige Beschussdauer 4-6 Stunden).

Bei der Herstellung von TiN- Al_2O_3 -Multischichtsystemen mit geringer Einzelschichtdicke war der entscheidende Punkt die Optimierung der Prozessparameter der PACVD-Abscheidung. Mit einem bestimmten Schichtsystem beginnend (TiN-direkt abgeschiedenes Al_2O_3 , Wechselschichten mit einer Spülung nach der Abscheidung der TiN-Schicht), wurden die Parameter der PACVD-Abscheidung Schritt für Schritt durch die Erkenntnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen geändert. Als wichtigste Abscheidungsparameter der Einzelschichten erwiesen sich Gasflüsse, Druck, Beschichtungsdauer und Leistungsdichte.

Das System TiN- Al_2O_3 mit Spülungen nach der TiN-Abscheidung:

Die durch längere Abscheidezeiten (TiN 1 min, Al_2O_3 3 min) und mit nur einer Spülung (3 min), jeweils nach der Abscheidung der TiN-Schichten, hergestellten Schichtsysteme zeigen keine besonders guten Eigenschaften: die Schichtfolgen besitzen eine raue Wellenstruktur, mit ungleichmäßig verlaufenden TiN- und Al_2O_3 -Schichten; in den amorphen Al_2O_3 -Schichten sind viele Risse vorhanden, die keine gute Haftung und keine herausragenden Härtewerte erlauben. Die Einzelschichtdicke beträgt bei TiN-Schichten etwa 70-80 nm und bei Al_2O_3 -Schichten zwischen 40 und 50 nm, die Korngrößen sind in den gewünschten Bereich von etwa 10 nm. Die EELS-Untersuchungen zeigten an Hand von aus Linienscans abgeleiteten Konzentrationsverläufen eine erhöhte Sauerstoffpräsenz in den Grenzbereichen der TiN-Schichten, allerdings wurde diese Aussage durch faktoranalytische Berechnungen korrigiert: die ganze Breite der TiN-Schicht war durchoxidiert. Wir haben vermutet, dass Sauerstoffreste von der Al_2O_3 -Abscheidung noch bei der TiN-Abscheidung vorhanden waren und dadurch die Sauerstoffdurchmischung entstand. Die störende Aufoxidierungserscheinung der TiN-Schichte sollte mit der Einführung der "Zwei-Stufen-Prozesses", die zur Abscheidung der Al_2O_3 -Schichten entwickelt wurde, vermieden werden. Nächste EELS-Experimente mit solchen zwei-stufig hergestellten Schichtsystemen bestätigten die Erwartungen, die TiN-Schichten waren nicht mehr in der ganzen Breite oxidiert, nur in einem dem zum Substratseite liegenden Grenzflächenbereich. Die gemessene Tiefe der Aufoxidierung war 25 nm, das wurde von den faktoranalytischen Berechnungen auch bestätigt. Dass in den TiN-Schichten an den substratseitigen Interface-Bereichen Sauerstoff gemessen wurde, bedeutet, dass die Oxidation nach der Abscheidung der Al_2O_3 -Schichten stattgefunden hat. Diese

Erscheinung wäre möglicherweise durch eine zusätzlich durchgeführte Spülung mit H_2 -Ar-Plasma, jetzt auch nach der Abscheidung von Al_2O_3 , zu vermeiden.

Multischichten mit Spülungen nach der Abscheidung von TiN und Al_2O_3 -Schichten:

Multilagen mit zusätzlicher Zwischenspülung nach jeder abgeschiedenen Schicht zeigten ein verbessertes Oxidationsverhalten, sowohl diejenigen, bei denen Al_2O_3 -Schichten direkt abgeschieden wurden, als auch die mittels "Zwei-Stufen-Prozedur" hergestellten. Das System mit den direkt abgeschiedenen Aluminium-Oxid-Schichten zeigen weiterhin eine wellige Schichtstruktur, die Al-Oxid Schichten neigen zur Rissbildung und die Einzelschichten scheinen die Unebenheiten des Substrats zu widerspiegeln. Bei diesem System wurde in den Grenzbereichen der TiN-Schichten eine etwa 20 nm breite sauerstoffdurchdringte Zone gemessen. Die Einzelschichtdicken und Korngrößenverteilung sind bei den beiden Systemen ähnlich: TiN-Schichten sind etwa 50 nm, Al_2O_3 30 nm breit, die Korngrößen im 10 nm Bereich.

Die Multilagen mit den zweistufigen Al_2O_3 -Schichten zeigen einen optisch fast perfekten Schichtverlauf, mit glatten, gut trennbaren Schichtgrenzen, ohne störender Rissbildung. Die EELS- Untersuchungen zeigten, dass bei diesem System die unerwünschte Aufoxidierung der TiN-Schichten sowohl an der Subtratseite als auch an der Oberflächenseite nur in einem sehr geringen Beriech von etwa 5 nm stattgefunden hat. Die Härtewerte des Systems sind mit Abstand die höchsten zwischen den TiN- Al_2O_3 -Systeme, wie das in der Tabelle 4.29 abzulesen ist.

Da die Sauerstoffeinwirkung trotzdem nicht vollständig verschwunden, aber deutlich verringert war, wurden die Schichtabscheideparameter wieder geändert: durch Verlängerung der Zwischenspülungszeiten (von 3 min auf 6 min) sollte die Oxidation ausgeschlossen werden. Die mit diesen, optimierten Parameter des Abscheidungsprozesses hergestellten Schichtsysteme zeigten keine strukturelle Veränderung, die Einzelschichtdicken und die Korngrößen liegen in demselben Bereich (TiN-Schichten ≈ 60 nm, Al_2O_3 -Schichten ≈ 30 nm , Korngrößen im 10 nm Bereich). Wieder tritt bei diesem System mit direkt abgeschiedenen Al-Oxid-Schichten eine Neigung auf Rissbildung auf, im Gegensatz dazu zeigt das System mit zwei- stufig hergestelltem Al_2O_3 einen "schöneren" Schichtverlauf mit gleichmäßigen Schichten und schärfer getrennten Interface-bereichen. Bei diesem System wurde zum ersten mal die Tendenz zur 'Nivellierung' der Unebenheiten des Substrats beobachtet. Hinsichtlich des Oxidationsverhaltens konnte eine leichte Änderung bestätigt werden, die TiN-

Schichten sind nicht so drastisch durch den Sauerstoff gestört, aber leider konnten die Durchmischungen nicht vollständig vermieden werden, in dem ersten System sind beide Seiten der TiN-Schichten beidseitig aufoxidiert, in dem zweiten System verhält sich die Aufoxidierung etwas unsymmetrisch, die substratseitig liegenden TiN-Grenzflächen sind weniger gestört (≈ 5 nm).

Multischichten mit verringerten Einzelschichtdicke

Die Verringerung der Einzelschichtdicke erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen: durch Verkürzung der Schichtabscheidezeiten auf die Hälfte und durch Verringerung der Gasdosierungen, bzw. des Drucks. Die durch Verkürzung der Abscheidezeiten erstellten Multilagenfolgen enthalten ~ 30 nm dicke TiN-Schichten und ~ 15 nm dicke Al_2O_3 -Schichten. Diese Veränderung der Parameter hat auch eine Auswirkung auf die Korngrößenverteilung, es wurden verkleinerte Größen gemessen: die durchschnittliche Korngröße beträgt bei diesen Schichten in etwa $8\text{-}9$ nm x $5\text{-}6$ nm. Bei diesen sehr dünnen Schichten wurde wieder die Erscheinung der Nivellierung der Substratstörungen beobachtet. Die analytischen Untersuchungen zeigten, dass es trotz der herstellungstechnischen Höchstleistung durch einfache Verkürzung der Abscheidezeiten nicht gelungen ist, die Sauerstoffstörungen zu eliminieren. Gegen weitere Verkürzung der Prozesszeiten spricht die Tatsache, dass bei sehr kurzen Abscheidezeiten die erforderliche Plasma-Leistung für die Herstellung von akzeptablen Schichten nicht zu erreichen ist. Um die Einzelschichtdicke jedoch minimieren zu können, wurde als Alternative zur Verkürzung der Abscheidezeiten Druck- und Dosierungsverminderung vorgenommen. Solche Schichten wurden nur mit zweistufig hergestellten Al_2O_3 -Schichten hergestellt. Bei der Prozedur konnte man ähnliche Einzelschichtdicken, wie bei Abscheidezeitverkürzung, erreichen, aber die Methode brachte leider keine Verbesserung der Schichteigenschaften; die Grenzflächenbereiche waren sehr ungleichmäßig und eine Vielzahl von EELS-Messung zeigte, dass die TiN-Schichten stark oxidiert waren.

Mischschichten:

Der gezielte Einbau von Nachbarkomponenten durch Abscheidung von AlON bzw. (Ti,Al)ON enthaltende Vielfachschichten brachte trotz variierter Abscheidungsparameter keine systematischen Verbesserungen im Oxidationsverhalten.

TiC-C enthaltende Multischichten:

Die Einführung des Kohlenstoffs als Schichtmaterial brachte Verbesserung im Oxidationsverhalten der Schichtgrenzenbereiche der Multilagen (bei TiC- Al_2O_3 -Multischichten). Die beabsichtigte Sauerstoffunterdrückung an den Interfacebe-

reichen wurde im vorigen Kapitel gezeigt. Diese Eigenschaft der TiC-C-haltigen Multischichtpakete lässt mit den schon für TiN-Al₂O₃-Multischichten optimierten Parametern geringe Einzelschichtdicken (TiC \approx 25-30 nm, Al₂O₃ \approx 17-20 nm) zu.

Bei der Kombination TiC-C und TiN wurde eine größere Neigung zur Komponentendurchmischung beobachtet (Bereiche von 50 nm festgestellt). Nach drastischer Veränderung der Abscheidezeiten und Einführung einer 10 minütigen Spülung zwischen den beiden schichtbildenden Elementen konnte man jedoch akzeptable Einzelschichtdicken und sehr feine Partikelgrößen erreichen. Die Diffusionsbereiche des C und N sind bei diesen Schichten beidseitig \sim 18 nm breit, dass heißt, möchte man reine Schichten herstellen, scheinen Einzeldicken nur oberhalb 40 bis 50 nm zulässig zu sein.

Aussagen zur Schichtmorphologie

Allgemein betrachtet lassen sich TiN-Al₂O₃-Multilagensysteme als Kombination von kristallinen und amorphen Schichten charakterisieren. In den Multilagen, bestehend aus < 80 nm dünnen Einzelschichten, sind die TiN-Schichten grundsätzlich nanokristallin mit Kristalldurchmessern unter 10 nm. Die Kristallite sind meistens in Wachstumsrichtung vergrößert. Die Al₂O₃-Schichten sind als amorph anzusehen. Bei den Multilagensystemen, wo Al₂O₃-Schichten durch nachträgliche plasmachemische Oxidation kristalliner Al-Schichten erzeugt wurden, können Teilgebiete mit kristalliner Ordnung beobachtet werden, wobei sowohl Restaluminium, als auch kristallines Al₂O₃ vorhanden sind.

Die Glattheit und Gleichmäßigkeit des Schichtverlaufes wird vom Zustand der Substratoberfläche stark beeinflusst. Die Polierung der Substratoberflächen ist deswegen eine wichtige Voraussetzung zum Erhalten von gleichmäßigen Schichten. Oft zeigte sich eine in Richtung der Schichtoberfläche zunehmende Rauheit der Einzelschichten, die von sauerstoffhaltigen Ausscheidungen an den Schichtgrenzflächen hervorgerufen worden ist. Dieser Effekt wurde durch die Einführung der Zwischenspülungen in die Herstellungsprozedur herabgesetzt, vollkommen konnten die Ausscheidungen jedoch nicht ausgeschlossen werden, trotz der Verlängerung der Spülzeiten. Durch Al₂O₃ getrennte dünne TiN-Schichten wachsen texturarm. Die Dicke der Al₂O₃-Schichten scheint dabei unwesentlich zu sein. Offensichtlich ermöglicht die Multilagenbeschichtung, wachstumsinduzierte Texturen zu vermeiden und dickere texturfreie Schichten herzustellen, die eine geringe Oberflächenrauheit aufweisen (0,025 μ m auf geschliffenen Substraten).

Bei den Multilagensystemen bestehend aus dickeren Einzelschichten neigen ins-

besondere die amorphen, direkt abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten zur Rissbildung. Dagegen ist bei Multischichten, die nach dem "Zwei-Stufen-Prozess" hergestelltes Al_2O_3 enthalten, eine Tendenz zur Nivellierung von Wachstumsstörungen zu beobachten, und es werden sogar Substratunebenheiten ausgeglichen, ein bisher bei der Schichtabscheidung noch nicht beobachtetes Phänomen. Bei weiterer Absenkung der Einzelschichtdicke bis unter 25-30 nm nimmt die Anfälligkeit gegen Wachstumsstörungen ab. Aus den umfangreichen analytischen Untersuchungen ist für die Kombination $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$ eine zunehmende Vermischung der Einzelschichten erkennbar. An Hand der Feinstruktur im Energieverlustspektrum konnte gezeigt werden, dass die Oxidation des Ti besonders an denjenigen Grenzflächen auftritt, wo nach der Abscheidung des TiN das Aluminiumoxid aufgebracht wurde. Dagegen sind die gegenüberliegenden TiN-Grenzflächen, die nach dem Aluminiumoxid aufgebracht wurden, oft weniger oxidiert. Das spricht für eine Oxidation des TiN durch den aktivierten Sauerstoff während der Bildung der Al-haltigen Schichten, wobei die Prozessführung (Ein- oder Zweistufenprozess) in den Oxidationsgrad eingeht.

An Hand der Härtemessungen erwies sich im Kreis der $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$ -Multilagen als härtestes Multischichtpaket das Schichtsystem 849 (TiN -Spülung- Al-O_2 -Spülung), das gleichzeitig die gleichmäßigste Schichtfolge war, ohne Komponentendurchmischung und ohne Risse in den Al_2O_3 -Schichten. Dessen charakteristischen Größen waren: TiN -Einzelschichtdicke ~ 50 nm, Al_2O_3 -Schichtdicke ~ 30 nm, durchschnittliche Korngröße von ~ 12 nm x 8 nm. Das verbesserte Oxidationsverhalten dieses Systems wurde sowohl anhand EELS-Linescan-Untersuchungen, als auch durch die Berechnung der Hauptkomponenten des Sauerstoffsignals durch die FA bestätigt. Alle anderen Schichtsysteme zeigten ein schlechteres Oxidationsverhalten und auch schlechtere Härtewerte.

Die TiC-C-TiN Multilagen zeigen bessere Härteeigenschaften, was von der Tatsache herrührt, das TiC-C eine höhere Härte als Al_2O_3 besitzt.

Zusammenfassung

Es wurden die Zusammenhänge zwischen den Herstellungsbedingungen und dem nanostrukturellen Aufbau von Multischichten, mit Rücksicht auf das mechanische Verhalten, aufgeklärt. Dazu wurden durch plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (PACVD) Hartmetallsubstrate mit Viellagen beschichtet und vorrangig mittels analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Als Schichtkomponenten wurden hauptsächlich TiN und Al₂O₃ untersucht, daneben aber auch Schichtsysteme der Komponenten AlON, (Ti,Al)N, und (Ti,Al)ON. Darüber hinaus wurden noch TiC-aC (TiC mit amorphem Kohlenstoffanteil)-Schichten einbezogen. Ziel waren gleichmäßige Multischichten mit Korngrößen von einigen Nanometern, geringer Textur und geringer Mikrorissdichte, die hart sind und gut haften. Die TEM-Untersuchungen dienten insbesondere der Aufklärung der Nanostruktur in den Interface-bereichen der Schichtsysteme, wobei an Hand der Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) sowohl element- als auch phasenspezifische Signale ausgewertet wurden. Zur verbesserten Bewertung der anfallenden Datenmengen wurden z.T. faktoranalytische Methoden eingesetzt. Je nach Prozessführung der Schichtherstellung kommt es in den Interface-Bereichen zur Durchmischung der Komponenten. Insbesondere führt diffundierender Sauerstoff zur Bildung von TiO₂, was sich nachteilig auf die Qualität der Schichten auswirkt. Die Tiefe der "gestörten" Zonen begrenzt die wünschenswerte Verringerung der Einzelschichtdicken. Als wirkungsvolle Gegenmaßnahme hat sich der Einbau von Kohlenstoff erwiesen, wodurch sich dünnere Einzelschichten verwirklichen lassen.

Bildverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Schematischer Aufbau einer Anlage zur plasmagestützten chemischen Abscheidung aus der Dampfphase: a) das ganze System und b) die Beschichtungskammer | 13 |
| 2.2 | Aufbau der Beschichtungskammer an der Anlage zur PACVD-Beschichtung. | 14 |
| 3.1 | Vorpräparation für die konventionelle Probenpräparation | 24 |
| 3.2 | Konventionelle Ar^+ -Ionendünnung | 25 |
| 3.3 | Probenpräparation mittels FIB | 27 |
| 3.4 | Abbildung eines FIB-Präparats durch ionenausgelösten Elektronen [32] | 28 |
| 3.5 | Strahlengang in Objektivnähe | 30 |
| 3.6 | TEM-Aufnahmen in Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung | 31 |
| 3.7 | Schematische Darstellung der angewendeten Detektoren zur Erfassung von STEM-Bilder. | 31 |
| 3.8 | Beugungsbilder eines TiC-TiN Objektes | 33 |
| 3.9 | Elementarprozesse der Elektron-Atom Wechselwirkung | 34 |
| 3.10 | EDX-Spektren | 35 |
| 3.11 | Skizze der Anordnung des parallelen (PEELS) Aufnahmeverfahrens | 37 |
| 3.12 | EEL-Spektren | 38 |
| 3.13 | STEM-HAADF-Aufnahme mit Stellen der EELS Punkt- und Linienuntersuchungen | 40 |
| 3.14 | EEL-Spektrum mit Energieverluste des Ti, N und O | 41 |
| 3.15 | Dreidimensionale Darstellung einer EELS-Spektrenreihe | 42 |
| 3.16 | EEL-Spektrum mit den pre-Edge- und post-Edge-Fenster | 43 |
| 3.17 | RGB-Falschfarbenmischbild (ESI) und ungefilterte Aufnahme | 44 |
| 3.18 | AFM-Topographie der Oberfläche eines untersuchten Multischichtpräparats | 45 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.19 | Eindringtiefe-Zeit-Kurve und Belastung-Entlastung-Kurve | 46 |
| 3.20 | Gerechnete Sauerstoff-Kanten an Hand vorliegenden Messdateien . . . | 50 |
| 4.1 | Skizze und TEM-Bild des Multischichtsystems 795I | 57 |
| 4.2 | TEM-Detailaufnahme und Korngrößen des Systems 795I | 58 |
| 4.3 | Feinstruktur der Sauerstoffkante | 59 |
| 4.4 | STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (795I) und Konzentrationsprofile | 60 |
| 4.5 | Skizze und TEM-Bild des Multischichtsystems 796I | 61 |
| 4.6 | Beispiel für kolumnares Wachstum des TiN im System 796I | 62 |
| 4.7 | STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (796I) und Konzentrationsprofile | 63 |
| 4.8 | Vergleich der FA-Rechnung und der gemessenen Daten | 65 |
| 4.9 | Skizze und TEM-Bild des Multischichtsystems 848I | 67 |
| 4.10 | STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Multischichtsystem-Bereichs (848I) und Konzentrationsprofile | 68 |
| 4.11 | Skizze und TEM-Bild des Multischichtsystems 849I | 69 |
| 4.12 | STEM-BF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (849I) und Konzentrationsprofile | 70 |
| 4.13 | Verlauf des Sauerstoff-Intensitätsprofils in dem Schichtsystem 848I mit dem Verlauf des Untergrundsignals, abgetrennt durch die kombinierte FA | 71 |
| 4.14 | Die durch kombinierte FA berechneten Kantenformen der zwei Sauerstoffkomponenten und des Untergrunds | 72 |
| 4.15 | TEM-Aufnahme und Korngrößen des Systems 891I | 73 |
| 4.16 | STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (891I) und Konzentrationsprofile | 74 |
| 4.17 | TEM-Aufnahme und Korngrößen des Systems 888I | 75 |
| 4.18 | STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (888I) und Konzentrationsprofile | 76 |
| 4.19 | Vergleich der FA-Rechnungen und der gemessenen Daten bei den Systemen 888I und 891I | 77 |
| 4.20 | TEM-Aufnahmen des Systems 894I | 78 |
| 4.21 | TEM-Aufnahmen und Korngrößen des Systems 894I | 79 |

| | |
|--|----|
| 4.22 STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (894I) und Konzentrationsprofile | 80 |
| 4.23 TEM-Aufnahme und Korngrößen des Systems 895I | 81 |
| 4.24 STEM-BF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (895I) und Konzentrationsprofile | 82 |
| 4.25 Vergleich der FA-Rechnungen und der gemessenen Daten bei den Systemen 894I und 895I | 83 |
| 4.26 STEM-BF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Multischichtsystem-Bereichs (999I) und Konzentrationsprofile | 85 |
| 4.27 TEM-Aufnahme und Korngrößen des Systems 1003I | 85 |
| 4.28 STEM-BF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (1003I) und Konzentrationsprofile | 86 |
| 4.29 STEM-HAADF-Aufnahme eines TiN-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (1060I) und Konzentrationsprofile | 87 |
| 4.30 Vergleich der FA-Rechnungen und der gemessenen Daten bei den Systemen 1003I und 1006I | 88 |
| 4.31 TEM-Aufnahme und Korngrößen des Systems 907I | 90 |
| 4.32 HRTEM-Aufnahmen des Systems 907I | 90 |
| 4.33 STEM-BF-Aufnahme eines TiN-AlON-Mulitschichtsystem-Bereichs (907I) und Konzentrationsprofile | 91 |
| 4.34 STEM-DF-Aufnahme eines TiN-AlON-Mulitschichtsystem-Bereichs (909I) und Konzentrationsprofile | 92 |
| 4.35 ESI-Aufnahmen des Systems 909I | 93 |
| 4.36 Ungefilterte Detailaufnahme und RGB-Bild derselben Stelle des Systems 909I | 93 |
| 4.37 TEM-Aufnahme und Korngrößen des Systems 908I | 94 |
| 4.38 STEM-DF-Aufnahme eines TiAlN-(Ti,Al)ON-Mulitschichtsystem-Bereichs (908I) und Konzentrationsprofile | 95 |
| 4.39 STEM-DF-Aufnahme eines TiAlN-(Ti,Al)ON-Mulitschichtsystem-Bereichs (911I) und Konzentrationsprofile | 96 |
| 4.40 Vergleich der FA-Rechnungen und der gemessenen Daten bei den Systemen 907I und 909I | 97 |
| 4.41 Vergleich der FA-Rechnungen und der gemessenen Daten bei dem System 908I | 97 |
| 4.42 HRTEM-Abbildung eines TiC-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs . . | 98 |

| | |
|--|-----|
| 4.43 STEM-DF-Aufnahme eines TiC-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (983IV) und Konzentrationsprofile | 100 |
| 4.44 STEM-DF-Aufnahme und Korngrößen des Systems 984 | 101 |
| 4.45 STEM-DF-Aufnahme eines TiC-Al ₂ O ₃ -Mulitschichtsystem-Bereichs (984IV) und Konzentrationsprofile | 102 |
| 4.46 TEM-Aufnahmen des Systems 1050I | 104 |
| 4.47 STEM-BF-Aufnahme eines TiC-TiN-Mulitschichtsystem-Bereichs (1050I) und Konzentrationsprofile | 105 |
| 4.48 TEM-Aufnahmen des TiC-TiN-Multischichtsystems | 106 |
| 4.49 HRTEM-Aufnahmen der TiC- und TiN-Schichten | 107 |
| 4.50 TiC- und TiN-Korngrößenbestimmung | 107 |
| 4.51 STEM-HAADF-Aufnahme eines TiC-TiN-Mulitschichtsystem- Bereichs (1091I) und Konzentrationsprofile | 108 |
| 4.52 STEM-HAADF-Aufnahme eines TiC-TiN-Mulitschichtsystem- Bereichs (1092I) und Konzentrationsprofile | 109 |
| 4.53 Vergleich der FA-Rechnungen und der gemessenen Daten bei den Sy- stemen 983 und 984 | 110 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Übersicht der PVD, CVD und der speziellen plasmaaktivierten CVD (PACVD) Methoden | 11 |
| 2.2 | Übersicht der Anwendungen | 12 |
| 3.1 | Tabelle der charakteristischen Energieverluste und Streuwinkel der verschiedenen Spektralbereiche | 39 |
| 4.1 | Abscheideparameter der individuellen Schichten | 56 |
| 4.2 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 795I | 58 |
| 4.3 | Geänderte Abscheidungsparameter der individuellen Schichten | 62 |
| 4.4 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 796I | 63 |
| 4.5 | Abscheideparameter der individuellen Schichten, mit zusätzlicher Zwischenspülung | 66 |
| 4.6 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 848I | 67 |
| 4.7 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 849I | 69 |
| 4.8 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 891I | 73 |
| 4.9 | Geänderte Abscheidungsparameter der individuellen Schichten | 74 |
| 4.10 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 888I | 75 |
| 4.11 | Abscheideparameter der individuellen Schichten, mit zusätzlicher Zwischenspülung | 78 |
| 4.12 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 894I | 80 |
| 4.13 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 895I | 81 |
| 4.14 | Geänderte Abscheidungsparameter der individuellen Schichten | 84 |
| 4.15 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1003I | 86 |
| 4.16 | Optimierte Parameter für die Abscheidung dünner Einzelschichten durch Verminderung des Drucks und der Dosierung | 87 |
| 4.17 | Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1060 | 88 |

| | |
|---|-----|
| 4.18 Optimierte Parameter für die Abscheidung von TiN-AlON-Multischichten | 89 |
| 4.19 Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 907 | 91 |
| 4.20 Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 909 | 92 |
| 4.21 Abscheideparameter der TiC und direkt abgeschiedenen Al ₂ O ₃ Schichten, mit Zwischenspülung | 99 |
| 4.22 Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 983 | 100 |
| 4.23 Abscheideparameter der TiC- und mittels "Zwei-Stufen-Prozess" abgeschiedenen Al ₂ O ₃ Schichten, mit Zwischenspülung | 102 |
| 4.24 Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 984 | 102 |
| 4.25 Abscheideparameter der TiC und TiN Schichten | 103 |
| 4.26 Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1050I | 104 |
| 4.27 Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1091I | 106 |
| 4.28 Gemessene charakteristische Größen des Schichtsystems 1092I | 108 |
| 4.29 Zusammenstellung relativer Härtewerte von ausgewählten TiN-Al ₂ O ₃ , bzw. TiAlN, AlON und (Ti,Al)ON-Multischichten | 111 |
| 4.30 Zusammenstellung relativer Härtewerte von ausgewählten TiC-TiN-Multischichten | 112 |
| 5.1 Die untersuchten TiN und Al ₂ O ₃ Multischichtsysteme, bzw. verschiedenen Mischschichten (WS=Wechselschichten) | 127 |
| 5.2 Die untersuchten TiC Multischichtsysteme, (Sp.= Zwischenspülung, WS=Wechselschichten) | 128 |

Anhang

| System | Schichtaufbau | Abscheidungszeiten (min) | | | | | | | |
|--------|--|--------------------------|-----|----------------|--------------------------------|-------|-----------|------|-----|
| | | TiN | Al | O ₂ | Al ₂ O ₃ | TiAlN | (Ti,Al)ON | AlON | Sp. |
| 794 | Al-O ₂ — 40xWS | - | 1 | 5 | - | - | - | - | |
| 795 | TiN-Sp.-Al ₂ O ₃ —WS | 1 | - | - | 3 | - | - | - | 3 |
| 796 | TiN-Sp.-Al-O ₂ —WS | 1 | 1 | 5 | - | - | - | - | 3 |
| 848 | TiN-Sp.-Al ₂ O ₃ -Sp.—WS | 1 | - | - | 3 | - | - | - | 3 |
| 849 | TiN-Sp.-Al-O ₂ -Sp.—WS | 1 | 1 | 5 | - | - | - | - | 3 |
| 888 | TiN-Sp.-Al-O ₂ -Sp.—WS | 1 | 1 | 5 | - | - | - | - | 6 |
| 891 | TiN-Sp.-Al ₂ O ₃ -Sp.—WS | 1 | - | - | 3 | - | - | - | 6 |
| 894 | TiN-Sp.-Al ₂ O ₃ -Sp.—WS | 0,5 | - | - | 1,5 | - | - | - | 6 |
| 895 | TiN-Sp.-Al-O ₂ -Sp.—WS | 0,5 | 0,5 | 2,5 | - | - | - | - | 6 |
| 999 | TiN-Sp.-Al-O ₂ -Sp.—WS | 0,5 | 0,5 | 2,5 | - | - | - | - | 6 |
| 1003 | TiN-Sp.-Al-O ₂ -Sp.—WS | 0,5 | 0,5 | 2,5 | - | - | - | - | 6 |
| 1060 | TiN-Sp.-Al-O ₂ -Sp.—WS | 0,5 | 0,5 | 2,5 | - | - | - | - | 6 |
| 907 | TiN-Sp.-AlON-Sp.—WS | 1 | - | - | - | - | - | 3 | 6 |
| 909 | TiN-Sp.-AlON-Sp.—WS | 0,5 | - | - | - | - | - | 1,5 | 6 |
| 908 | TiAlN-Sp.-(Ti,Al)ON-Sp.—WS | - | - | - | - | 1 | 1 | - | 6 |
| 911 | TiAlN-Sp.-(Ti,Al)ON-Sp.—WS | - | - | - | - | 0,5 | 0,5 | - | 6 |

Tabelle 5.1: Die untersuchten TiN und Al₂O₃Multischichtsysteme, bzw. verschiedenen Mischschichten (WS=Wechselschichten)

| System | Schichtaufbau | Abscheidungszeiten (min) | | | | | |
|--------|--|--------------------------|-----|----------------|--------------------------------|-----|-----|
| | | TiC | Al | O ₂ | Al ₂ O ₃ | TiN | Sp. |
| 983 | TiC-Sp.-Al ₂ O ₃ -Sp.- 10xWS | 1 | - | - | 1,5 | - | 6 |
| 984 | TiC-Sp.-Al-O ₂ -Sp.- 10xWS | 1 | 0,5 | 2,5 | - | - | 6 |
| 1050 | TiN/TiCN/TiC-TiN—5xWS | 2 | - | - | - | 2 | - |
| 1091 | TiN/TiCN/TiC-TiN—5xWS | 0,5 | - | - | - | 2/3 | - |
| 1092 | TiN/TiCN/TiC-Sp.-TiN-Sp./Sp.—5xWS | 0,5 | - | - | - | 2/3 | 10 |

Tabelle 5.2: Die untersuchten TiC Multischichtsysteme, (Sp.= Zwischenspülung, WS=Wechselschichten)

Literaturverzeichnis

- [1] K. Holmberg, A. Matthews, Coatings Tribology, Elsevier, Amsterdam, (1994)
- [2] J.-E. Sundgren, Thin Solid Films **128**, 21-44, (1985)
- [3] M. Nordin, M. Larsson, Surf. Coat. Technol. **116-119**, 108-115, (1999)
- [4] H. Holleck, H. Schulz, Thin Solid Films **153**, 11-17, (1987)
- [5] M. Larsson, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. **91**, 43-49, (1997)
- [6] R. F. Huang, L. S. Wen, L. P. Guo, J. Gong, B. H. Yu, H. Bangert, Surf. Coat. Technol. **50**, 97-101, (1992)
- [7] X. Chu, S. Barnett, M.S. Wong W. D. Sproul, Surf. Coat. Technol **57**, 13-18, (1993)
- [8] K. K. Shih, D. B. Bove, Appl. Phys. Lett. **Vol. 61**, No. 6, 654-656, (1992)
- [9] A. J. Craven, C. P. Scott, M. MacKenzie, P. Hatto, C. Davies, Surf. Coat. Technol **108-109**, 217-224, (1998)
- [10] R. F. Egerton, Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd Edition , Plenum Press, New York, 1996
- [11] A. Leonhardt, E. Wolf, Mat. Sci. and Eng. **A209**, 389-393, (1996)
- [12] D. Heim, R. Hochreiter, Surf. Coat. Technol. **98**, 1553-1556
- [13] T. Yoshioka, H. Ukegawa, H. Kawai, N. Fujita, T. Igarashi, Surf. Coat. Technol. **49**, 97-102, (1991)
- [14] Y.Y. Kawamura, JP 91-138534, DE 92-4211829 (1992)

-
- [15] H.L. Wang, J.L. He, M.H. Hou, Surf. Engin. **10**, 215-219, (1994)
- [16] Bernhard Unrecht, Dissertation: Chemische Gasphasenabscheidung: Ein Verfahren zur Erzeugung heterogenkatalytisch aktiver Oberflächen, (2001)
- [17] K.S. Mogensen, N. B. Thomsen, S. S. Eskildsen, C. Mathiasen, J. Bøttiger, Surf. Coat. Technol. **99**, 140-146 (1998)
- [18] Svend S. Eskildsen, Claus Mathiasen, Morten Foss, Surf. Coat. Technol. **116-119**, 18-24, (1999)
- [19] S. Menzel, Th. Göbel, K. Bartsch, K. Wetzig, Surf. Coat. Technol. **124**, 190-195, (2000)
- [20] G. Kirchhoff, Th. Göbel, H.-A. Bahr, H. Balke, K. Wetzig, K. Bartsch, Surf. Coat. Technol. **179**, 39-46, (2004)
- [21] K.-T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, Surf. Coat. Technol. **86-87** 498-506, (1996)
- [22] J. Crummenauer, H.-R. Stock, P. Mayr, Surf. Coat. Technol. **74-75** 516-521 (1995)
- [23] B. Rother, H.A. Jehn, H.M. Gabriel, Surf. Coat. Technol. **86-87**, 207-211, (1996)
- [24] R.D. Leapman, J.A. Hunt, Micr. Microanal. Microstruct. **2**, 231-244, (1991)
- [25] A. Leonhardt, K. Bartsch, I. Endler, Surf. Coat. Technol. **76-77**, 225-230, (1995)
- [26] K.-T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, H. K. Tönshoff, C. Blawit, Surf. Coat. Technol. **74-75** 375-381, (1995)
- [27] I. Endler, E. Wolf, A. Leonhardt, V. Richter, Surf. Coat. Technol. **72**, 37-42, (1995)
- [28] G. Jaeger, I. Endler, M. Heilmaier, K. Bartsch, A. Leonhardt, Thin Solid Films **377-378**, 382-388, (2000)
- [29] M. Nordin, F. Ericson, Thin Solid Films **385**, 174-181, (2001)

-
- [30] M. Herranen, U. Wiklund, J.- O. Carlsson, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. **99**, 191-196, (1998)
- [31] M. Larsson, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. **76-77**, 202-205, (1995)
- [32] Sekundärionen Abbildung, von S. Menzel et al. bereitgestellt
- [33] S. J. Bull, A. M. Jones, Surf. Coat. Technol. **78**, 173-184, (1996)
- [34] L. A. S. Ries, D. S. Azambuja, I. J. R. Baumvol, Surf. Coat. Technol. **89**, 114-120, (1997)
- [35] D. E. Wolfe, J. Singh, K. Narashimhan, Surf. Coat. Technol. **160**, 206-218, (2002)
- [36] D.-G. Kim, T.-Y. Seong, Y.-J. Baik, Surf. Coat. Technol. **153**, 79-83, (2002)
- [37] F. Kustas, B. Mishra, J. Zhou, Surf. Coat. Technol. **153**, 25-30, (2002)
- [38] Y.-H. Chen, M. Guruz, Y.-W. Chung, Surf. Coat. Technol. **154**, 162-166, (2002)
- [39] E. Bemporad, C. Pecchio, S. De Rossi, Surf. Coat. Technol. **146-147**, 363-370, (2001)
- [40] Q. Luo, W.M. Rainforth, W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol. **146-147**, 430-435, (2001)
- [41] I. Dörfel, W. Österle, I. Urban, E. Bouzy, Surf. Coat. Technol. **111**, 199-209, (1999)
- [42] A. Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D.Z. Rosen, G. Kimmel, Surf. Coat. Technol. **114**, 269-277, (1999)
- [43] D.-J. Kim, Y.-R. Cho, M.-J. Lee, J.-M. Hong, Y.-K. Kim, K.-H. Lee, Surf. Coat. Technol. **116-119**, 906-910, (1999)
- [44] J. H. Hsieh, C. Liang, C. H. Yu, W. Wu, Surf. Coat. Technol. **348**, 202-209, (1999)
- [45] M. Nordin, M. Herranen, S. Hogmark, Thin Solid Films, **108-109**, 132-137, (1998)

-
- [46] T. I. Selinder, M. E. Sjöstrand, M. Nordin, M. Larsson, Å. Östlund, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. **105**, 51-55, (1998)
 - [47] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. **106**, 234-241, (1998)
 - [48] S. Vepřek, Thin Solid Films **317**, 449-454, (1998)
 - [49] A.A. Voevodin, S.V. Prasad, J.S. Zabinski, J. Appl. Phys. **82**, 855-858, (1997)
 - [50] A.A. Voevodin, M.A. Capano, S.J.P. Laube, Thin Solid Films **298**, 107-115, (1997)
 - [51] A. Leonhardt, H. Liepack, K. Bartsch, Surf. Coat. Technol. **133-134**, 186-190, (2000)
 - [52] Sz. Kolozsvári, K. Bartsch, H.- D. Bauer, K. Wetzig, Poster präsentiert bei der Microscopy Conference MC in Dresden (2003)
 - [53] L. Reimer, Transmission Electron Microscopy, Springer 1997
 - [54] D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, p. 358, (1996)
 - [55] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, Ultramicroscopy **37**, 14-38, (1991)
 - [56] K. Watanabe, Y. Kotaka, N. Nakanishi, T. Yamazaki, I. Hashimoto, M. Shiojiri, Ultramicroscopy **92**, 191-199, (2002)
 - [57] P. A. Midgley, M. Weyland, Ultramicroscopy **96**, 413-431, (2003)
 - [58] I. Endler, K. Bartsch, A. Leonhardt, H.-J. Scheibe, H. Ziegele, I. Fuchs, Ch. Raatz, Diamond and Rel. Materials **8**, 834-839, (1999)
 - [59] C. Jarms, H.-R. Stock, H. Berndt, K. Bartsch, A. Leonhardt, B. Arnold, Surf. Coat. Technol., **98**, 1547-1552, (1998)
 - [60] K. Bartsch, A. Leonhardt, U. Langer, K. Künanz, Surf. Coat. Technol., **94-95**, 168-173, (1997)
 - [61] J. Hillier, R.F. Baker, J. Appl. Phys. **15**, 663-675, (1944)
 - [62] R. Castaing, A. Guinier, Proc. 1st. Int. Congr. EM, Delft, **60**, (1949)

-
- [63] S. Vepřek, S. Reiprich, Thin Solid Films **268**, 64-71, (1995)
- [64] S. Vepřek and M. Jurcik Rajman, in C.J. Timmermanns (ed.), Proc. 7th Int. Symp. Plasma Chem., Eindhoven Institute of Technology, Eindhoven, Netherlands, p. 90., (1985)
- [65] S. Vepřek, S. Rambert, M. Heintze, F. Mattenberger, M. Jurčik-Rajman, W. Portmann, D. Ringer and U. Stiefel, J. Nucl. Mater. **162-164**, 724-731, (1989)
- [66] E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London, **B64**, 747-753, (1951)
- [67] N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., **174**, 25-28, (1953)
- [68] J. S. Koehler, Phys. Rev. B, **2**, 547-551, (1970)
- [69] A. F. Jankowski, T. Tsakalakos, J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 1279-1292, (1985)
- [70] A. Strecker, U. Salzberger, J. Mayer, Prakt. Metallogr. **30**, 482-495, (1993)
- [71] EELS Atlas, 1983
- [72] Sz. Kolozsvári, K. Bartsch, B. Arnold, S. Baunack, H.- D. Bauer, K. Wetzig, Poster präsentiert bei der 5. Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie in Innsbruck (2001)
- [73] K. Wetzig, J. Thomas, H.-D. Bauer, M. Hecker, A. John, Journ. Of Electr. Spectroscopy and Related Phenomena **114-116**, 1019-1023, (2001)
- [74] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564-1583, (1992)
- [75] E.R. Malinowski, D.G. Howery, Factor Analysis in Chemistry, J. Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto (1980)
- [76] G.I. Grigorov, K.G. Grigorov, M. Stayanova, J.L. Vignes, J.P. Langeron, P. Denjean, Appl. Phys. **A57**, 195-197, (1993)
- [77] A. Kumar, J. Narayan, X. Chen, Appl. Phys. Lett. **61**, 976-978, (1992)
- [78] O. Zywitzki, G. Hoetzs, Surf. Coat. Technol. **76-77**, 754-762, (1995)
- [79] F. Fietzke, K. Goedicke, W. Hempel, Surf. Coat. Technol. **86-87**, 657-663, (1996)

-
- [80] Ch. Täschner, B. Ljungberg, V. Alfredsson, I. Endler, A. Leonhardt, *Surf. Coat. Technol.* **108-109**, 257-264, (1998)
- [81] H. -D. Bauer, B. Arnold, K. Bartsch, R. Rennekamp, A. Leonhardt, *Nanostruct. Mater.* **11**, 1101-1109, (1999)
- [82] Sz. Kolozsvári, K. Bartsch, B. Arnold, S. Baunack, H.- D. Bauer, K. Wetzig, *Elektronenmikroskopie*, Nummer 23, (2003)
- [83] Sz. Kolozsvári, K. Bartsch, H.- D. Bauer, K. Wetzig, Poster präsentiert bei der 11. Tagung Festkörperanalytik in Chemnitz (2001)
- [84] N. Brun, C. Colliex, J. Rivory, K. Yu-Zhang, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **7**, 161-174, (1996)
- [85] K. Wetzig, J. Thomas, H.-D. Bauer, *Applied Surface Science* **179**, 143-149, (2001)
- [86] H.-D. Bauer, R. Rennekamp, J. Thomas, *Fres. J. Anal. Chem.*, **361**, 515-521, (1998)
- [87] J. Thomas, *Mikrochim. Acta*, **125**, 307-311, (1997)
- [88] H. Kurata, E. Lefèvre, C. Colliex, R. Brydson, *Phys. Rev. B*, **47**, 13763-13768, (1993)
- [89] F. T. Docherty, A. J. Craven, D. W. McComb, J. Skakle, *Ultramicroscopy* **86**, 273-288, (2001)
- [90] L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker, R. Hoffmann, A. B. Kunz, *Phys. Rev. B*. **25**, 7157-7173, (1982)
- [91] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, *Phys. Rev. B*. **44**, 11402-11411, (1991)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit, die am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden durchgeführt wurde, wäre ohne die Hilfe zahlreicher Personen nicht möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle danken möchte:

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Klaus Wetzig für die Vergabe des Themas, für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Möglichkeit, die Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen präsentieren und diskutieren zu können sowie für die Übernahme des Hauptgutachtens.

Herrn Dr. rer. nat. habil. Hans-Dietrich Bauer danke ich für die Unterstützung bei theoretischen und experimentellen Fragen, die zum Fortgang der Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Dr. Karl Bartsch bedanke ich mich für hilfreiche Diskussionen aus dem Bereich der PACVD-Schichtherstellung und bei Frau M. Deutschmann für die Durchführung dieser Schichtherstellungsprozeduren.

Herrn Dr. Stefan Baunack und Herrn Dr. Rainer Reiche danke ich für die Beantwortung von Fragen zur faktoranalytischen Rechnungen.

Bei Herrn Dr. Thomas Gemming und bei Herrn Dr. Jürgen Thomas möchte ich mich für ihre Hilfe bei Fragen zur Elektronenmikroskopie und für praktische Ratschläge bei TEM-analytischen Problemen bedanken.

Herrn Dr. Bodo Wolf und Herrn André Belger danke ich für die Durchführung von Härtemessungen und Diskussion der Ergebnisse.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Birgit Arnold und Frau Dina Lohse für ihre zuverlässige Probenpräparation.